Über das Verhalten von Carvoxim und von Eucarvoxim gegen freien Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen. : : : Vorgelegt von

Rudolf Klein
aus Dresden.

Göttingen 1914.
Druck der Dieterich'schen Univ.-Buchdruckerei von W. Fr. Kaestner.

Angenommen
von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. November 1913.
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium zu Göttingen von Mai 1912 bis August 1913 auf Veranlassung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Geheimrat Wallach für die mannigfachen wissenschaftlichen Anregungen und die liebenswürdige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

A. Theoretischer Teil.

Einleitung.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß $\alpha\beta$-ungesättigte Ketone bei mäßiger Reduktion, z. B. mit Zinkstaub und Eisessig, unter Erhaltung der Carbonylgruppe zunächst in gesättigte Ketone übergehen. Die erste Beobachtung dieser Art ist von Schneidewind [1]) am Benzalacetophenon gemacht worden, das gemäß den Formeln

$$C_6H_5-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-CH_2CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$$

zu Benzylacetophenon reduziert wird.

Den Nachweis dafür, daß auch bei cyclischen Ketonen die einer Carbonylgruppe benachbarte Äthylenbindung eher als jene selbst reduziert wird, haben zuerst Wallach und Schrader [2]) erbracht, als es ihnen gelang, Carvon in Dihydrocarvon überzuführen.

Sieht man von den bimolekularen Dicarvelonen ab, so war dieses Keton von den möglichen Reduktionsprodukten des Carvons, bei denen die Carbonylgruppe unberührt bleibt, das einzige, zu dem man bisher vom Carvon aus, auf dem Wege direkter Reduktion gelangen konnte.

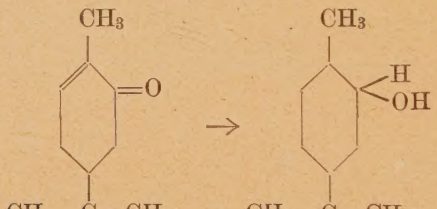
Um hingegen Carvotanaceton [3]) aus Carvon zu bereiten, ist dieses zunächst in das Hydrobromid abzuwandeln, in welchem

1) Ber. **21** (1888), 1325. Ann. **330** (1904), 212.
2) Ann. **279** (1894), 377.
3) Harries, Ber. **34** (1901), 1924.

dann das Bromatom bei gelinder Reduktion durch Wasserstoff substituiert werden kann. Wie Semmler[1]) angibt, führt ein analoges Verfahren vom Dihydrocarvon zum Tetrahydrocarvon. Eine weitere Reaktion, die das Carvon durch das Dihydrocarvon mit dem Tetrahydrocarvon verknüpft, ist z. B. die Umlagerung des Dihydrocarvons mit verdünnter Schwefelsäure in Carvenon[2]), das gleich dem Carvotanaceton[3]) bei gelinder Reduktion nunmehr in das gesättigte Keton zu überführen ist.

Nach den geschilderten Reaktionsmöglichkeiten stellt sich somit der Zusammenhang unter den Ketonen der Carvonreihe gemäß dem nebenstehenden Schema dar.

Bringt man stärkere Reduktionsmittel zur Anwendung — wie Natrium und Alkohol —, so erhält man aus Carvenon und Carvotanaceton sogleich den gesättigten Alkohol, das Tetrahydrocarveol, aus Carvon dagegen, wie ebenfalls Wallach gezeigt hat, Dihydrocarveol:



Carvon Dihydrocarveol

Die Äthylenbindung der Seitenkette erweist sich also als der direkten Reduktion nicht zugänglich.

Die Reduktionsmöglichkeiten sind beim Carvon darnach bedingt durch die Reaktionsfähigkeit der konjugierten Doppelbindungen und gleichzeitig auf diese beschränkt. Sie ordnen sich unter einem allgemeineren Gesichtspunkte betrachtet, der Annahme unter, daß die endständigen Atome eines solchen Systems die Angriffsstellen

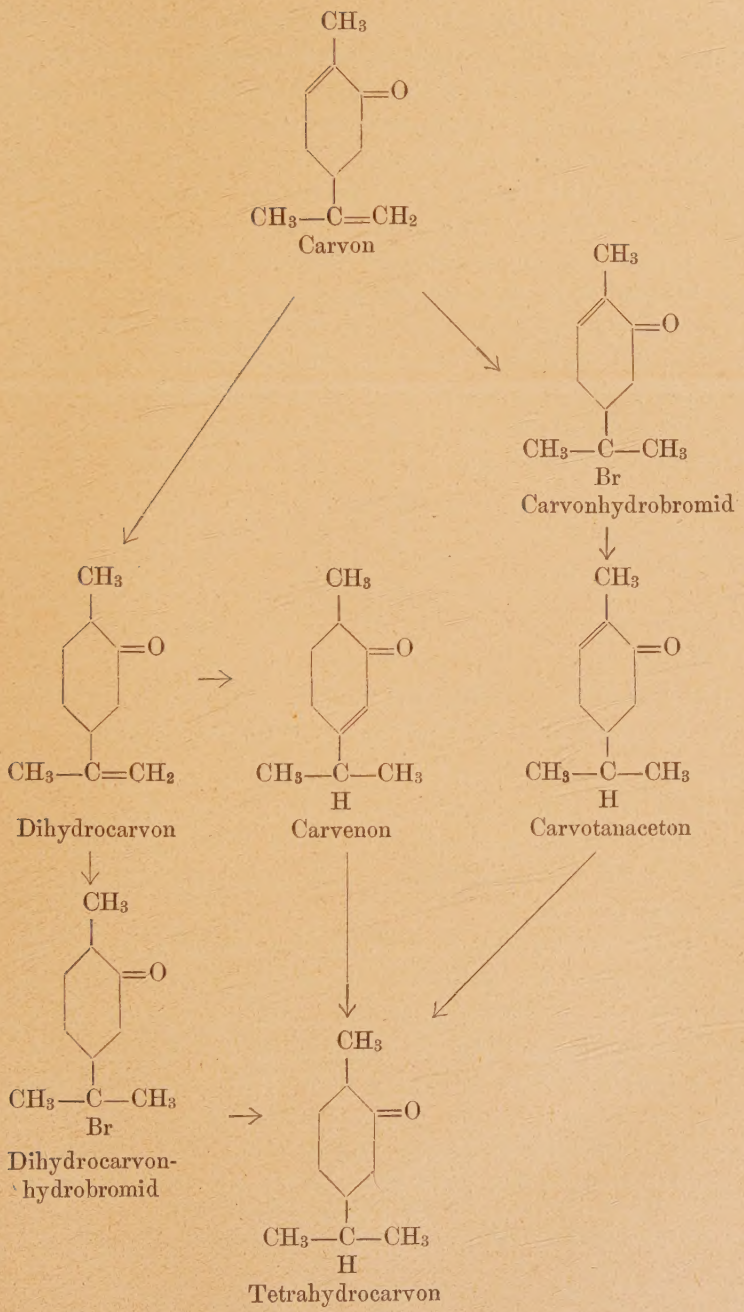
---

1) Semmler, Die ätherischen Öle. Bd. III. (1906). S. 710.

2) v. Baeyer, Ber. 27 (1894), 1920; Wallach, Ann. 286 (1895), 130.

3) Harries, Ber. 34 (1901), 1933.

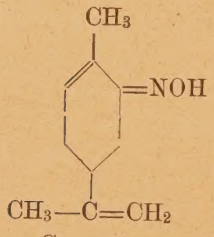
4) Ann. 275 (1893), 111. Ber. 24 (1891), 3990.


CH3
O
CH3—C=CH2
Carvon
CH3
O
CH3—C—CH3
Br
Carvonhydrobromid
CH3
O
CH3—C=CH2
Dihydrocarvon
CH3
O
CH3—C—CH3
H
Carvenon
CH3
O
CH3—C—CH3
H
Carvotanaceton
CH3
O
CH3—C—CH3
Br
Dihydrocarvon-
hydrobromid
CH3
O
CH3—C—CH3
H
Tetrahydrocarvon

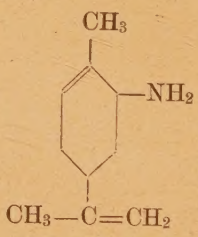
für Additionsreaktionen bieten. Hat sich die Thiele'sche Theorie, die mit dieser Annahme die weitere des Vorhandenseins größerer, freier Affinitätsreste an diesen Stellen verknüpft, in vieler Hinsicht als außerordentlich fruchtbar erwiesen, so ist doch auf zahlreiche abweichende Reaktionen — zuerst bei Aufstellung der Theorie von Thiele[1]) selbst — hingewiesen worden.

Eins der ältesten Beispiele ist das abweichende Verhalten der Oxime von $\alpha\beta$-ungesättigten Ketonen bei der Reduktion, die bekanntlich zu ungesättigten Aminen führen kann.

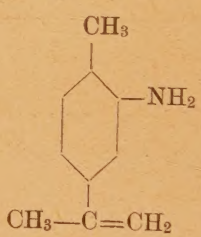
Carvoxim wird, mit Zinkstaub und Natronlauge behandelt, zu Dihydrocarvylamin[2]) reduziert. Dagegen gelingt es, den Reduktionsverlauf zu mäßigen, wenn statt in alkalischer, in essigsaurer Lösung gearbeitet wird. Die Reduktion beschränkt sich dann auf die Oximgruppe, und man erhält Carvylamin[3]).



Carvoxim



Carvylamin



Dihydrocarvylamin

Durch die Abwandlung der Carbonylgruppe in das Oxim ist die Wirkung der Konjugation zweifellos herabgesetzt worden. Die Δ^8-Äthylenbindung der Seitenkette ist in Übereinstimmung mit dem Verhalten des freien Ketons wiederum durch direkte Reduktion nicht auflösbar.

Neue Gestalt gewannen die vorliegend erörterten Fragen, als mit dem Ausbau der Reduktionskatalyse die chemische Methodik eine wertvolle Bereicherung erfuhr, indem es möglich wurde, Kohlenstoffdoppelbindungen unbekümmert um ihre Lage im Molekül aufzuheben. Wenn darnach z. B. Wallach[4]) zeigen konnte,

1) Ann. **306** (1899), 106.
2) Wallach, Ann. **275** (1893), 119, 121; **279** (1894), 377.
3) Goldschmidt, Ber. **26** (1893), 2084.
4) Ann. **381** (1911), 64.

daß Carvon und Eucarvon sich unter Erhaltung ihres Ketoncharakters glatt zu Tetrahydrocarvon bez. Tetrahydroeucarvon hydrieren lassen, so folgt daraus aber noch weiter, daß die Doppelbindungen, deren Aufhebung bis dahin mit sogenanntem naszierenden Wasserstoff unmöglich war, sogar leichter Wasserstoff addieren als die Carbonylgruppe des konjugierten Systems.

Diese Reaktionen stellen fraglos eine Durchbrechung der bisher angenommenen Gesetzmäßigkeiten dar, und es ist keineswegs zwingend, für zwei zu so verschiedenen Ergebnissen führende Reduktionsprozesse von vornherein den gleichen Verlauf anzunehmen. Die Möglichkeit, daß die Reduktion von Carvon zunächst zu Carvotanaceton führt, ist ebenso gut in Erwägung zu ziehen, und da nach den Verfahren von Paal und von Skita bereits Partialreduktionen verwirklicht worden sind, so ist damit ein Mittel für das Studium der Frage an die Hand gegeben.

War es überhaupt möglich, auf diesem Wege vom Carvon direkt zum Carvotanaceton zu gelangen, so erschien es aussichtsreich, daß dieses Ziel leichter erreicht würde, wenn man statt vom Carvon selbst vom Carvoxim ausginge; denn, wie bereits erwähnt wurde, wird die Reaktionsfähigkeit einer der Carbonylgruppe benachbarten Äthylenbindung stark herabgedrückt, wenn man die Carbonylgruppe in die Oximgruppe überführt. Versuche in dieser Richtung, die auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Wallach durch Herrn Albright[1]) angestellt worden waren, hatten in der Tat bereits den Erfolg gehabt, daß bei der Hydrierung des Carvoxims mit einer der Aufhebung einer Äthylenbindung entsprechenden Wasserstoffmenge bei Gegenwart von kolloidalem Palladium die Bildung von Carvotanacetoxim hatte nachgewiesen werden können, und mir fiel nunmehr die Aufgabe zu, diese interessante Frage sowohl in der Reihe des Carvons wie später in der des Eucarvons des Näheren zu studieren[2]).

Um jene Zeit wurden Versuche von Vavon[3]) bekannt, der

1) Albright, Inaug.-Dissertation, Göttingen 1912.

2) Die Ergebnisse vorliegender Arbeit sind in d. Nachrichten d. Kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen **1913**, 236 (vorl. Mitteilung) und in den Annalen **403** (1914), 73 veröffentlicht.

3) C. rend. **153** (1911), 68; Ch. C. **1911**, **II**, 551.

mitteilt, mit Platinschwarz als Katalysator eine stufenweise Reduktion des Carvons erzielt zu haben, die im ersten Schritt ebenfalls zu Carvotanaceton führte. Bestätigt dieser Befund die oben erwähnte Tatsache der direkten Reduktion des Carvoxims zu Carvotanacetoxim, so geht andrerseits aus ihm hervor, daß der Oximierung des Carvons beim Verlauf der Reduktion keine entscheidende Bedeutung zukommt. Trotzdem schien es vorteilhafter, einmal das kolloidale Palladium bei seiner überaus bequemen Handhabung und größeren Billigkeit[1]) als Katalysator beizubehalten, und ferner statt von den Ketonen von den Oximen auszugehen. Denn entsprechende Reduktionsversuche, die mit freiem Carvon und Eucarvon in Gegenwart von kolloidalem Palladium angestellt worden waren, ließen schließen, daß sich einfach ungesättigtes Keton dabei höchstens in ganz geringen Mengen gebildet haben konnte, dessen Trennung von unverändertem Ausgangsmaterial und von völlig hydriertem Keton — besonders unter den beim Eucarvon vorliegenden Verhältnissen — kaum möglich war.

1) Nach Vavon erfordern 60 g Carvon 12 g Platinschwarz.

I. Über die Reduktion des Carvoxims.

Reduziert nascierender Wasserstoff Carvoxim zu Carvylamin bez. Dihydrocarvylamin, so nimmt die Reaktion einen ganz anderen Verlauf, wenn man dieses Oxim in Gegenwart von kolloidalem Palladium der Reduktion mit freiem Wasserstoff unterwirft. Es stellt sich zunächst heraus, daß die lebhaft vor sich gehende Hydrierung nicht eindeutig erfolgt. Unter den Reduktionsprodukten finden sich neben solchen von Ketoncharakter auch solche basischer Natur, und stets wird Ammoniak gebildet. Außerdem aber gewinnt man ein kristallisiertes Oxim, und dieses kann zum Hauptprodukte der Reduktion gemacht werden, wenn bei sonstigen geeigneten Bedingungen die Wasserstoffzufuhr auf die für die Absättigung einer Äthylenbindung berechnete Menge beschränkt wird. Daß bei der Anwendung von 1 Molekül Wasserstoff unter den Reduktionsprodukten sich unverändertes Carvoxim finden wird, ist schon aus dem Grunde zu erwarten, weil die Reaktion unter Bildung basischer Produkte weiter gegangen ist.

Durch häufig wiederholtes fraktioniertes Kristallisieren läßt sich aus dem Reduktionsprodukte in wohl ausgebildeten, klaren Prismen des monoklinen Systems ein Oxim isolieren, das konstant bei 66—67°[1]) schmilzt. Dieses verhielt sich gegen verdünnte Permanganatlösung ungesättigt und erwies sich durch Mischproben als vom Carvoxim verschieden, das nach der Analyse zwei Atome Wasserstoff aufgenommen haben mußte. In seinem Schmelzpunkte wich dagegen das neue Oxim von den in Frage kommenden Oximen der Carvonreihe, insbesondere von denen, die sich vom

1) Albright, Dissertation S. 29.

Carvoxim um zwei Wasserstoffatome unterscheiden, wie ein Vergleich lehrt, deutlich ab.

	Smp.
Dihydrocarvoxim (aktiv)	88—89°
„ (inaktiv)	115—116°
Carvotanacetoxim (aktiv)	75—76°
„ (inaktiv)	92—93°
Carvenonoxim	91°
Neues Oxim (aktiv)	66—67°

Zur Identifizierung wurde das neue Oxim durch Kochen mit verd. Schwefelsäure zunächst in sein Keton verwandelt. Dieses lieferte ein Semicarbazon, das in seinem Schmelzpunkte mit dem des aktiven Carvotanaceton-Semicarbazons übereinstimmte, wie auch den für diese Verbindung charakteristischen Dimorphismus zeigte.

Dieselbe Übereinstimmung ergab, wie aus folgender Gegenüberstellung ersichtlich wird, ein Vergleich der Eigenschaften des aus diesem Semicarbazon regenerierten Ketons mit denen des aktiven Carvotanacetons.

	Keton aus Oxim 66—67°	Carvotanaceton [1])
Siedep.	229,5°	228—229°
d	0,9376 (20°)	0,9345 (19°)
n_D	1,4813 (20°)	1,4822 (19°)
M	46,13	46,42

(M berechnet für $C_{10}H_{16}O$ F: 45,82)

Wurde das Keton erneut an Hydroxylamin gebunden, so erhielt man nicht das Oxim vom Smp. 66—67° zurück, sondern das bekannte aktive Carvotanacetoxim vom Smp. 75°.

Diese Reaktionsfolge läßt schließen, daß bei der katalytischen Hydrierung des Carvoxims ein Oxim des Carvotanacetons entstanden ist, und sie führt zwanglos dazu, in dem neuen Oxim vom Smp. 66—67° ein neues Isomeres des bekannten Carvotanacetoxims vom Smp. 75° zu sehen, eine Annahme, zu der bereits Albright [2]) gekommen war. Zieht man ferner in Erwägung,

1) Ann. **336** (1904), 36.

2) Albright, Dissertation S. 8.

daß die verschiedene Konfiguration des Oximmoleküls, wie sie durch die verschiedene Stellung des Hydroxyls in der Oximgruppe bedingt ist, nach der Werner-Hantzsch'schen Theorie zwei Isomere zuläßt, so liegt es nahe, beide Oxime als Cis- und Trans-Formen desselben Carvotanacetoxims zu betrachten, die sich unter den verschiedenen Bedingungen, wie sie einmal bei der direkten Oximierung des Ketons und das andere Mal bei der katalytischen Reduktion des Carvoxims gegeben sind. Analoge Erscheinungen sind bereits beobachtet worden, so in der Klasse der Terpene neuerdings von Wallach[1]) für das Pinocamphonoxim bei seiner Darstellung aus Nitrosopinen und im Verlaufe dieser Arbeit beim Tetrahydroeucarvoxim (vgl. S. 22).

In der Tat erhielt diese Auffassung durch die folgenden Beobachtungen zunächst neue Stützen.

Das Oxim vom Smp. 66—67° war optisch aktiv. Es drehte die Ebene des polarisierten Lichtes in demselben Sinne wie das zur Reduktion verwandte Carvoxim, und zwar stimmte nach einer Angabe von Albright[2]) sein Drehungsvermögen ebenfalls mit dem des Carvotanacetoxims überein (vgl. hierzu jedoch S. 13). Daher lag die Frage nahe: Gibt das bei der Reduktion von d-Carvoxim gewonnene d-Oxim 66° in gleicher Weise wie das bekannte d-Carvotanacetoxim mit seiner Linksform eine charakterisierte Racemverbindung, und wie verhalten sich beide zueinander?

Der Versuch bestätigte vorerst die vermutete Analogie: d- u. l-Oxim 66° ließen sich zu einem inaktiven Oxim vereinigen, das durch seinen Schmelpunkt von 87° sowie durch Löslichkeit und Kristallform (Nadeln) von den Komponenten deutlich unterschieden war. Das zugehörige Keton gab mit Hydroxylamin nicht das gleiche Oxim zurück, sondern dieses schmolz bei 92—93°, übereinstimmend mit dem bekannten i-Carvotanacetoxim. Damit schiene sich aber die Darstellung von sämtlichen optisch wie stereochemisch möglichen Isomeren des Carvotanacetoxims haben durchführen lassen, ein Fall, der an jenen ersten dieser Art überhaupt erinnerte, der im Anschluß an die Entdeckung des Links-

1) Ann. **389** (1912), 186.
2) Albright, Dissertation S. 34.

Limonens im Jahre 1888 durch Wallach[1]) verwirklicht worden war, als es gelungen war, vom Rechts- wie vom Links-Limonen je zwei Reihen optisch voneinander verschiedener Verbindungen abzuleiten, die zu zwei Paaren von Racemverbindungen führten.

Leiteten die erwähnten Tatsachen eindeutig zu der bisher angenommenen Auffassung des bei der katalytischen Reduktion von Carvoxim entstehenden Oxims 66° als einheitlichem Isomeren des bekannten Carvotanacetoxims hin, so mußten die folgenden Beobachtungen, die im Laufe dieser Untersuchung gemacht wurden, die Verhältnisse in einem ganz neuen Lichte erscheinen lassen.

1) Zunächst waren die Schwierigkeiten, das vermeintlich neue Oxim vom Smp. 66—67° aus dem rohen Reduktionsprodukt rein herauszuarbeiten, auffallend. In zwei Fällen konnte der Smp. trotz häufig wiederholter Umkristallisation nicht über 63 bez. 64° erhöht werden. Ähnlich bedurfte es mehrfachen Umkristallisierens, um das Semicarbazon des Ketons aus Oxims 66° zu reinigen (Smp. 173°), wie Albright[2]) den Schmelzpunkt überhaupt nur zu 169—170° angibt.

2) Umgekehrt ließ sich bei Wiederholung des Mischungsversuches von d- u. l-Oxim 66° der Schmelzpunkt des resultierenden Oxims bei fortgesetztem Umkristallisieren bis auf 91—93° (gegen 87°) erhöhen. Die Mischprobe mit dem durch Oximieren des zugehörigen Ketons gewonnenen Oxim vom Smp. 92—93° gab keine Depression.

3) Es gelang in keiner Weise die beiden als stereoisomer angenommenen Oxime ineinander umzulagern.

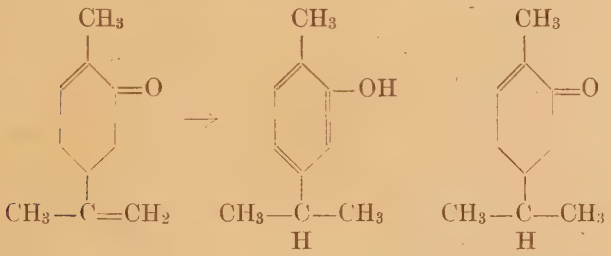
4) Die Analysenresultate von verschiedenen Präparaten des neuen Oxims 66° zeigten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmend zu wenig Wasserstoff.

Berechnet	Gefunden			
für $C_{10}H_{16}NOH$	I[3])	II	III	IV[4])
C 71,79	72,17	71,66	71,91	71,64
H 10,26	9,98	10,09	10,16	9,94

1) Wallach, Terpene und Campher. 2. Aufl. 1914. S. 174.
2) Albright, Dissertation S. 31. 3) ebenda S. 29.
4) Analyse II vgl. S. 33, III und IV vgl. S. 40.

5) Endlich aber wurde beim Regenerieren des Ketons aus gereinigtem Oxim vom Smp. 66—67° mittels verd. Schwefelsäure regelmäßig das Auftreten von Carvacrol beobachtet, dessen Geruch dann deutlich wahrnehmbar wurde, wenn das Carvotanaceton an Hydroxylamin gebunden worden war.

Der leichte Übergang von Carvon in Carvacrol ist aber schon lange bekannt. Er hat ja geradezu in der Entwicklung der Konstitutionserforschung dieses Ketons von Anfang an eine entscheidende Rolle gespielt. Eine Betrachtung der Formelbilder für Carvon und Carvotanaceton läßt erkennen, daß nur aus jenem durch Wanderung der Δ^8-Äthylenbindung in den Kern und Enolisierung die Bildung von Carvacrol ohne weiteres erklärlich ist.



Carvon Carvacrol Carvotanaceton

Dementsprechend trat auch beim Kochen von reinem Carvon mit verd. Schwefelsäure reichliche Isomerisation zu Carvacrol ein, während reines Carvotanaceton anderer Herkunft bei gleicher Behandlung kein Auftreten von Carvacrol zeigte.

Diese Tatsache der Carvacrolbildung besagt aber nichts anderes, als daß das bei der Reduktion von Carvoxim gewonnene Oxim vom Smp. 66—67°, das nach dem Bisherigen als isomeres Carvotanacetoxim anzusprechen war, überhaupt nicht einheitlich zusammengesetzt sein kann. Es wird dadurch vielmehr wahrscheinlich gemacht, daß in diesem scharf schmelzenden Oxim ein eigenartiger Fall von Mischkristallen vorliegt, die — legt man die Analysenwerte für Wasserstoff zugrunde — zu etwa $^3/_4$ aus Carvotanacetoxim und etwa $^1/_4$ aus Carvoxim bestehen.

Lagen die Verhältnisse dementsprechend, so mußte es möglich sein, durch Vermischen von Lösungen entsprechender Mengen

Carvotanacetoxim und Carvoxim Mischkristalle zu gewinnen, die in gleicher Weise die Kriterien eines einheitlichen Körpers zeigten. Der Versuch bestätigte dies vollkommen. Die synthetischen Mischkristalle bildeten klare, große Prismen vom Smp. 66—67°, die mit denen aus dem Reduktionsprodukt des Carvoxims keine Schmelzpunktsdepression gaben.

Ihre Identität in kristallographischer Hinsicht ist durch die bisherigen Untersuchungen, die Herr Dr. Rose in Göttingen die Freundlichkeit hatte, vorzunehmen, ebenfalls so gut wie erwiesen.

Es hat sich das Folgende ergeben:

Aktives Carvotanacetoxim (Smp. 75°) kristallisiert rhombisch (hemimorph), wenn es aus Methylalkohol umkristallisiert wurde. Die Kristalle verwittern ziemlich schnell, was auf eine Kristallisation zusammen mit dem Lösungsmittel hinweist. Läßt man hingegen aus Ligroin kristallisieren, so tragen die Kristalle monoklines Gepräge und sind haltbar.

Aktives Carvoxim (Smp. 72°) kristallisiert nach P. Beyer und Th. Liebisch[1]) monoklin (hemimorph).

Beide Arten der erwähnten Mischkristalle gehören dem monoklinen System an und zwar stimmen ihre Winkel innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen überein.

Ich möchte nicht unterlassen, Herrn Dr. Rose für seine Bemühungen auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Die weitere Aufklärung dieses interessanten Falles von Mischkristallen zweier chemisch ganz verschiedenen Verbindungen wird nunmehr in erster Linie Aufgabe der thermischen Analyse sein.

Hervorzuheben bleibt, daß sämtliche bisher gemachten Beobachtungen sich durch diese veränderte Auffassung des Oxims vom Smp. 66—67° völlig befriedigend erklären lassen. Im Zusammenhang hiermit steht eine Bemerkung, die nachträglich in der Literatur gefunden wurde, wonach bereits Harries[2]) die Schwierigkeit erwähnt, Carvon und Carvotanaceton durch fraktionierte Kristallisation ihrer Derivate zu trennen, und auch schon den Schmelzpunkt eines Gemenges von 3 Teilen Carvotanacetoxim und 1 Teil Carvoxim zu 62° fand.

1) Ch. C. **1890, II**, 489; Zeitschr. f. Krist. **18** (1891), 298.
2) Ber. **34** (1901), 1926, 1931.

Eine Bestimmung des Drehungsvermögens einer methylalkoholischen Lösung des Oxims 66° ergab abweichend von der bereits erwähnten Angabe Albrights gleichfalls Werte, die erwartungsgemäß zwischen den zum Vergleich mitbestimmten für Carvoxim und Carvotanacetoxim lagen. Es wurde gefunden:

	$[\alpha_D]$
Carvoxim	+ 42.46°
Carvotanacetoxim	+ 15.95°
Oxim 66° (Mischkristalle)	+ 25.49°.

Bleibt die Tatsache, daß die katalytische Reduktion von Carvoxim in erster Stufe zum Carvotanacetoxim führt, somit jedenfalls unverändert bestehen, so ist der einfachste Beweis für die Entstehung dieser Verbindung, ihre direkte Isolierung aus dem Reduktionsgemisch, nur ein einziges Mal[1]) geglückt. Der Versuch konnte weder unter den angegebenen, noch unter anderen Bedingungen reproduziert werden, ebensowenig wie es gelungen ist, die Mischkristalle vom Smp. 66—67° durch weitere Zuführung von Wasserstoff vollständig in Carvotanacetoxim (Smp. 75°) überzuführen. Dieses Ergebnis wird verständlich, wenn man die Nebenreaktionen, die sich bei der Hydrierung des Carvoxims abspielen, betrachtet.

Hat sich auf der einen Seite die Δ^8-Äthylenbindung im Carvoxim-Molekül gegen Palladiumwasserstoff reaktionsfähiger erwiesen, als die des konjugierten Systems, so ist andererseits die Angreifbarkeit der Oximgruppe bis zu einem gewissen Grade erhalten geblieben.

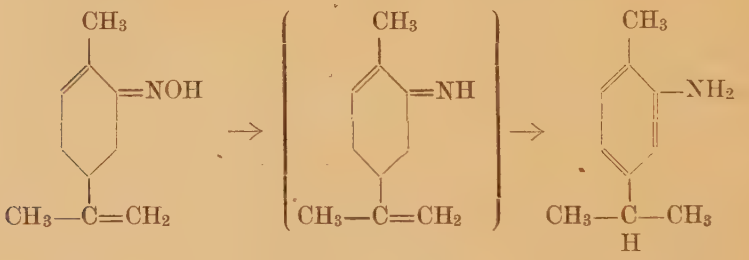
Wie bereits bemerkt, bildete sich bei allen Reduktionen neben etwas Ammoniak ein Öl. Dieses enthielt außer einem Gemisch der Oxime verschiedener Reduktionsstufen hauptsächlich Tetrahydrocarvon und eine Base, die vermittelst ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften und ihres Chlorhydrats als Carvacrylamin charakterisiert wurde.

Daß Carvotanaceton und Carvon sich ebenfalls bilden können,

1) Albright, Dissertation S. 39.

ist wahrscheinlich und für das erstere von Albright[1]) nachgewiesen worden.

Das Auftreten des Carvacrylamins, das für den Verlauf der Reaktion von Bedeutung ist, kann nur so erklärt werden, daß die Oximgruppe zur Imingruppe reduziert wird und daß sich das intermediär gebildete Imin in derselben Weise in die aromatische Base umlagert, wie wir es für den Übergang des Carvons in Carvacrol anzunehmen haben. Folgende Formeln veranschaulichen den Vorgang:



Carvoxim Zwischenprodukt Carvacrylamin.

Wollte man sich die Ketone und das Ammoniak durch Hydrolyse der entsprechenden Oxime und nachfolgende Reduktion des Hydroxylamins entstanden denken, so wäre man genötigt für diesen Vorgang außergewöhnliche Bedingungen anzunehmen (nicht erhöhte Temperatur, Abwesenheit von Säure).

Wie für die basischen Produkte (Carvacrylamin) besonders festgestellt wurde, war deren Menge sehr verschieden, je nachdem der Katalysator in der Form des Paal'schen oder des Skita'schen Verfahrens zur Anwendung kam, und zwar bildeten sie sich im ersten Falle weit reichlicher als im letzten, wo immerhin wenn auch nur Spuren von freier Salzsäure anfangs vorhanden sind.

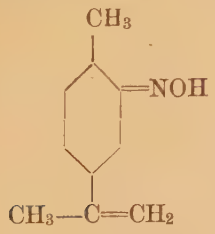
Dagegen ist von solchen Fällen, wo die Iminbasen zu isolieren waren, bekannt, daß dieselben außerordentlich leicht zu Keton bez. Aldehyd und Ammoniak hydrolysiert werden. Dieses Verhalten ist z. B. von Busch[2]) am Benzylidenimid gezeigt

1) Albright, Dissertation S. 38.
2) Ber. **29** (1896), 2143.

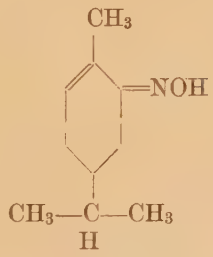
worden. Aus der Klasse der Terpene sei an das Carvenonoxim erinnert, das mit Zinkstaub und Eisessig behandelt Carvenon[1]) bildet, dagegen nicht durch Eisessig allein, wohl aber durch Mineralsäure zum Keton hydrolisiert wird. Harries[2]) machte mit der Darstellung des Carvenylimins diese Verbindung als Zwischenstufe bei der eben genannten Reaktion wahrscheinlich. Auch bei katalytischen Reduktionen, so beim Benzonitril und beim Benzaldoxim, sind Verbindungen erhalten worden — neben Mono- und Dibenzylamin Benzaldehyd und Ammoniak —, deren Bildung — wie es auch von den betreffenden Forschern[3]) geschieht — nur auf obiger Grundlage leicht zu deuten ist.

Analog gestattet diese Betrachtungsweise für den vorliegenden Fall der Carvoximreduktion, die Entstehung der bisher beobachteten Verbindungen einheitlich zu erklären. Die auf der nächsten Seite gegebenen Formeln veranschaulichen den Prozeß.

Im Gegensatz zum Carvoxim, bei dessen Reduktion die besprochenen Nebenprodukte nie auszuschließen waren, entsteht, wie Albright bereits feststellte, bei der Hydrierung von Dihydrocarvoxim Ammoniak nur in Spuren. Ein ganz gleiches Ergebnis hatte ein von mir angestellter Vergleich des Dihydrocarvoxims mit dem Carvotanacetoxim, wobei beide Verbindungen unter genau denselben Bedingungen hydriert wurden.



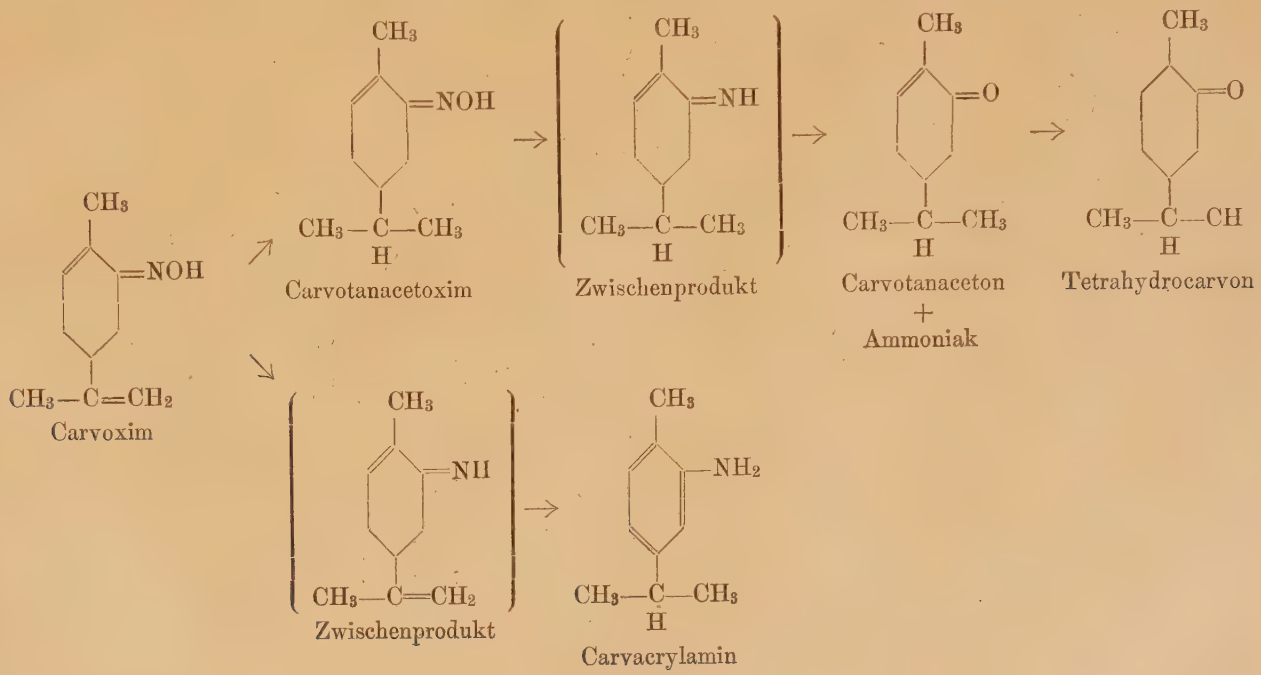
Dihydrocarvoxim



Carvotanacetoxim

Wurde das erstere glatt in Tetrahydrocarvoxim übergeführt, so lieferte Carvotanacetoxim neben unverändertem Ausgangspro-

1) Wallach, Ber. **40** (1907), 581.
2) Ber. **41** (1908), 2524.
3) Paal u. Gerum, Ber. **42** (1909), 1553.


CH3
=NOH
CH3—C=CH2
Carvoxim
CH3
=NOH
CH3—C—CH3
H
Carvotanacetoxim
CH3
=NH
CH3—C—CH3
H
Zwischenprodukt
CH3
=O
CH3—C—CH3
H
Carvotanaceton
+
Ammoniak
CH3
=O
CH3—C—CH
H
Tetrahydrocarvon
CH3
=NH
CH3—C=CH2
Zwischenprodukt
CH3
—NH2
CH3—C—CH3
H
Carvacrylamin

dukt Ammoniak und Tetrahydrocarvon, während das Oxim dieses Ketons trotz seiner relativen Schwerlöslichkeit unter den Reaktionsprodukten nicht nachzuweisen war.

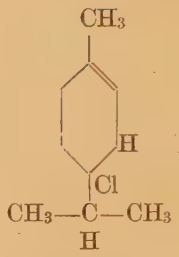
Hieraus läßt sich — zunächst für den vorliegenden Fall — der Schluß ableiten, daß eine der Oximgruppe benachbarte Äthylenbindung deren Reaktionsfähigkeit bei der katalytischen Hydrierung beträchtlich erhöht. Diese Feststellung bietet aber gleichzeitig eine Erklärung dafür, daß die Hydrierung des Carvoxims, die ja zunächst zu Carvotanacetoxim führt, stark von Nebenreaktionen begleitet ist, die eine quantitative Bildung dieses Oxims ausschließen.

Ein Vergleich des vorstehend mitgeteilten Materials mit dem bisher bekannten und in der Einleitung bereits erörterten läßt als bemerkenswerteste Tatsache die hervortreten, daß das Carvoxim sich gegen ein und dasselbe Reagens, den Wasserstoff, prinzipiell verschieden verhält, je nachdem dieser als naszierender Wasserstoff oder in der Form der katalytischen Reduktion zur Anwendung gelangt. Besondere, unter den verschiedensten Bedingungen angestellte Versuche, durch naszierenden Wasserstoff einen gleichen Verlauf wie bei der Katalyse zu erreichen, blieben bisher ohne Resultat.

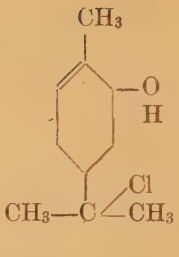
Daß die Oximgruppe für den verschiedenen Reaktionsverlauf keine ausschlaggebende Bedeutung hat, geht — wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde — aus den Versuchen Vavons hervor, der bei der partiellen, katalytischen Reduktion von freiem Carvon unter ganz ähnlichen Bedingungen (Platinschwarz) ebenfalls Carvotanaceton erhielt.

Eine gewisse Verbindung zwischen diesen Ergebnissen und länger bekannten Reaktionen liegt jedoch vor, wenn man berücksichtigt, daß in verschiedenen Fällen die Δ^6-Äthylenbindung des Kernes bei analogem Bau des Moleküls in ihrer Reaktionsfähigkeit behindert erscheint. So führt die Behandlung des Limonens, des α-Terpinens und auch des Pinols mit trocknem Salzsäuregas zu folgenden Verbindungen:

Limonenmonochlorhydrat

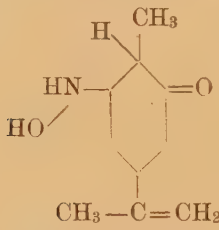


α-Terpinenmonochlorhydrat

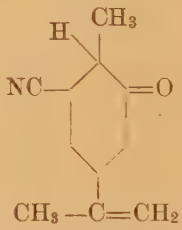


Pinolchlorhydrat.

Auch die beiden Äthylenbindungen im Carvon weisen bestimmten Agentien gegenüber scharfe Unterschiede auf. Z. B. wird die der Carbonylgruppe benachbarte Δ^6-Äthylenbindung des Kerns von Hydroxylamin, Blausäure u. a. unter der Bildung folgender Verbindungen aufgehoben:

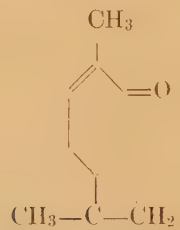


Carvon-Oxaminoxim [2])

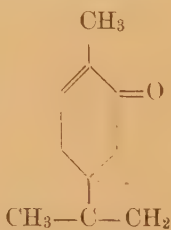


Cyandihydrocarvon [3]).

Andererseits tritt bei der Einwirkung von verd. Schwefelsäure (Wasseranlagerung), vor allem aber von Brom- und Chlorwasserstoff die extracyclische Äthylenbindung vorzugsweise in Reaktion:



Oxydihydrocarvon [4])



Carvonhydrobromid [5]).

1) Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl. 1914. S. 226. 256.
2) Harries und Mayrhofer, Ber. **32** (1899), 1345.
3) Lapworth, Ch. C. **1906**. **II**, 608.
4) Rupe und Schloschoff, Ber. **38** (1905), 1719.
5) Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl. 1914. S. 330.

Der ersten Reaktionsweise schließt sich, wie bekannt, der naszierende Wasserstoff an, mit der zweiten ist die Bildung des Carvotanacetoxims (bez. Carvotanacetons) aus dem Carvoxim (bez. Carvon) bei der katalytischen Reduktion in Parallele zu setzen.

Darnach war zu erwarten, daß das Dihydrocarvon sich leichter hydrieren ließe als das Carvotanaceton (Formeln vgl. S. 3). Demgegenüber zeigte aber der Versuch, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme gerade bei diesem größer war als bei jenem; noch schneller wurde der Wasserstoff vom Carvon absorbiert.

Die Wasserstoffaufnahme betrug nämlich bei Einhaltung genau gleicher Bedingungen in einem Falle z. B. in 30 Minuten

beim Carvotanaceton 410 ccm,
„ Dihydrocarvon 255 bez. 253 ccm.

Darnach scheint der Schluß berechtigt zu sein, daß das Verhalten des Carvons bez. des Carvoxims gegenüber Palladiumwasserstoff eine spezifische Eigenschaft des Gesamtmoleküls ist.

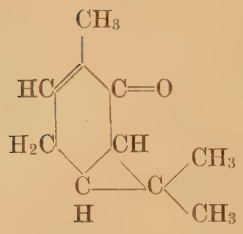
Zur Klärung der Verhältnisse war die Prüfung weiterer ähnlicher Fälle notwendig, und aus diesem Grunde wurde nunmehr das dem Carvon isomere Eucarvon bez. das Eucarvoxim in den Bereich der Untersuchung gezogen.

II. Über die Reduktion des Eucarvoxims.

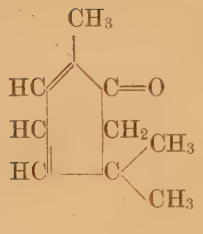
Die Entstehung des Eucarvons aus dem Carvon vollzieht sich bekanntermaßen in der Weise, daß an die extracyclische Doppelbindung des Carvons ein Molekül Bromwasserstoff addiert und darauf in anderer Richtung wieder abgespalten wird.

Nach dieser Bildungsweise wurde dem Eucarvon trotz einer Reihe entgegenstehender Bedenken lange Zeit die Konstitutionsformel I zugeschrieben, die es als Caronderivat kennzeichnete. Wallach und Köhler[1]) stellten die heute allgemein geltende Siebenring-Formel II für das Eucarvon auf

1) Ann. **339** (1905), 94.



I

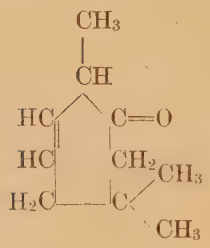


II

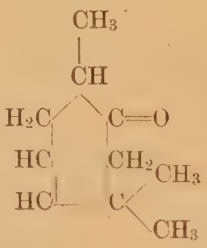
und bewiesen dieselbe hauptsächlich durch die Reduktionsprodukte dieses Ketons und deren oxydativen Abbau.

Das Eucarvon rückt — abgesehen von anderen Momenten — durch das Vorhandensein einer der Carbonylgruppe benachbarten und einer weiteren Äthylenbindung im Molekül in eine gewisse Parallele zum Carvon.

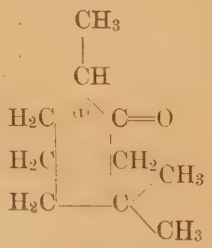
Wird das Eucarvon der Reduktion mit Natrium und Alkohol unterworfen, so gelangt man zu einem Gemenge von Dihydro- und Tetrahydroeucarveol [1]). Diesen Alkoholen entsprechen Ketone, denen die folgenden Formeln zukommen:



oder



(α-) Dihydroeucarvon



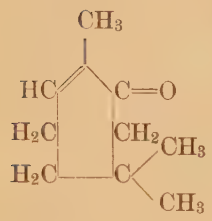
Tetrahydroeucarvon.

Die Bildung des Tetrahydroeucarveols [2]), die nie quantitativ ist, ist hierbei nur durch die Annahme zu erklären, daß der Reduktion eine teilweise Umlagerung des primär entstehenden α-Dihydroeucarvons in das bisher unbekannte αβ-ungesättigte β-Dihydroeucarvon der folgenden Formel

---

1) Ebenda S. 107.

2) Köhler, Inaug.-Diss. Göttingen 1905. S. 46.



unter dem Einfluß des Alkalis vorausgeht. Die direkte Aufhebung der Äthylenbindung im α-Dihydroeucarvon bez. α-Dihydroeucarveol ist sonst ebensowenig möglich, wie dies beim Dihydrocarvon der Fall war.

Die Reduktion verläuft also gleichfalls nach bekannten Gesetzmäßigkeiten. Dagegen führte, wie bereits erwähnt, die Reduktion von Eucarvon mit freiem Wasserstoff unter der katalytischen Wirkung von kolloidalem Palladium wie beim Carvon so auch hier direkt und glatt zum Tetrahydroeucarvon [1]).

Die beim Carvon angestellten Untersuchungen wurden infolgedessen unter den gleichen Gesichtspunkten auch auf das Eucarvon ausgedehnt. Statt vom Keton wurde aus denselben Gründen wie dort vom Eucarvoxim ausgegangen. Versuche, Eucarvon selbst mit Palladiumwasserstoff partiell zu hydrieren, ließen wohl auf einen gleichen Reduktionsverlauf schließen, gestatteten indessen bei weitem nicht die glatte Isolierung des Halbhydrierungsproduktes.

Die Reduktion des Eucarvoxims mit Natrium und Alkohol führt zu Dihydroeucarvylamin [2]), daneben entsteht zu etwa 15% Tetrahydroeucarvylamin und Tetrahydroeucarvon. Diese Reaktion erklärt sich in analoger Weise wie die Bildung von Tetrahydroeucarveol bei der Reduktion des Ketons.

In Gegenwart von kolloidalem Palladium nimmt reines Eucarvoxim in methylalkoholischer Lösung sehr leicht Wasserstoff auf. Beschränkt man die Wasserstoffzufuhr nicht, so erreicht man schließlich vollständige Sättigung und gelangt zu einem in feinen Nädelchen kristallisierenden Oxim vom Smp. 57° [3]). Dieses ist

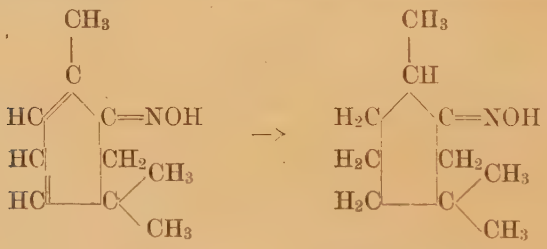
1) Ann. **381** (1911), 67.
2) Ann. **339**, 115, 116 (1905). Ferner Köhler, Dissertation S. 49.
3) Albright, Dissertation S. 25.

eine neue, vermutlich stereoisomere [1]) Modifikation des Tetrahydroeucarvoxims [2]), das bisher nur im flüssigen Zustande erhalten worden ist.

Wird dagegen die Reduktion unterbrochen, nachdem die für die Absättigung einer Äthylenbindung berechnete Menge Wasserstoff verbraucht ist, so hat sich ein in Blättern kristallisierendes Oxim vom Smp. 122—123 ° gebildet, das sich vom Eucarvoxim um zwei Wasserstoffatome unterscheidet. Es leitet sich nicht von dem bekannten α-Dihydroeucarvon ab, dessen Oxim ebenfalls flüssig ist, sondern stellt das Oxim eines neuen β-Dihydroeucarvons dar. Die Konstitution beider Verbindungen geht aus dem Folgenden hervor:

Tetrahydroeucarvoxim. Smp. 57 °.

Nach seiner Entstehungsweise, seinem Verhalten gegen verdünnte Permanganatlösung und nach der Analyse ist das Oxim vom Smp. 57 °, das sich bei der vollständigen Hydrierung des Eucarvoxims bildet, als Oxim des Tetrahydroeucarvons aufzufassen.



Eucarvoxim Tetrahydroeucarvoxim

Das Oxim läßt sich leicht in sein Keton überführen, und dieses gibt ein Semicarbazon, das in zwei Modifikationen auftritt: einer in Methylalkohol schwerer löslichen vom Smp. 200—201 ° und einer leicht löslichen, die um 160 ° schmilzt.

Diese Eigenschaften sind als charakteristisch für das Semicarbazon des Tetrahydroeucarvons [3]) beobachtet worden.

1) Vgl. S. 9.

2) v. Baeyer, Ber. **31** (1898), 2072.

3) v. Baeyer, Ber. **31** (1898), 2072; Wallach, Ann. **339** (1905), 108; **381** (1911), 68.

Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton bildet ein farbloses Öl von angenehmem Pfefferminzgeruch, der sich deutlich von dem des Eucarvons unterscheidet. Seine physikalischen Eigenschaften stimmen mit denjenigen, die für das Tetrahydroeucarvon gefunden wurden, überein [1]).

In gleicher Weise wie früher bei diesem Keton gelang es auch hier nicht, mit Hydroxylamin ein kristallisiertes Oxim zu gewinnen.

Die völlige Übereinstimmung des Ketons aus dem Oxim 57° mit dem Tetrahydroeucarvon geht endlich aus dem direkten Vergleich der Phenylurethane der zugehörigen Alkohole hervor. Das zum Vergleich herangezogene Tetrahydroeucarveol wurde hierbei durch katalytische Hydrierung des Gemisches von Dihydro- und Tetrahydroeucarveol bereitet, das, wie erwähnt, bei der Reduktion von Eucarvon mit Natrium und Alkohol immer entsteht. Die beiden Phenylurethane zeigten übereinstimmende Schmelzpunkte und ergaben beim Vermischen keine Schmelzpunktsdepression.

Zufolge seiner Konstitution müßte das Tetrahydroeucarvon gleich wie α-Dihydroeucarvon, Caron, Carvenon und andere befähigt sein, mit dem am tertiären C-Atome 1 befindlichen Wasserstoffatom mit salpetriger Säure eine Bisnitrosoverbindung einzugehen. Dagegen bemerkt v. Baeyer [2]), „daß das Tetrahydroeucarvon von Amylnitrit und Salzsäure auffallenderweise so gut wie nicht angegriffen werde".

Durch geeignete Versuchsbedingungen gelang es jedoch, dieses charakteristische Derivat des Tetrahydroeucarvons zu gewinnen. Es bildete sich in ausgezeichneter Ausbeute in Form weißer Kristalle vom Smp. 105°.

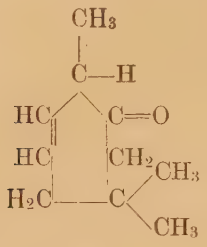
β-Dihydroeucarvoxim. Smp. 122—123°.

Das Oxim vom Smp. 122—123° ist außer durch die Analyse und sein Verhalten gegen Permanganat insofern als Halbhydrierungsprodukt des Eucarvoxims gekennzeichnet, als es sich nach Paal zu Tetrahydroeucarvoxim Smp. 57° reduzieren läßt.

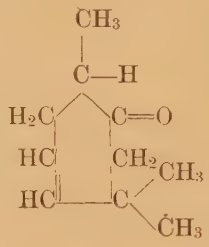
Was die Konstitution anbetrifft, so sind zwei Fälle möglich.

2) Ber. **31** (1898), 2072.

1. Das Oxim vom Smp. 122—123° ist, ähnlich wie beim Tetrahydroeucarvoxim, als die kristallisierte Modifikation des Oxims des bekannten α-Dihydroeucarvons anzusehen. Dann leitet es sich von einem der beiden Ketone folgender Formeln ab:

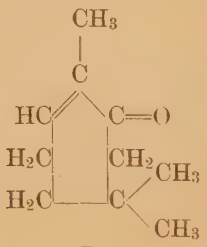


III



IV

Oder 2. ist die Reaktion analog der partiellen Hydrierung des Carvoxims verlaufen, und dem Oxim würde mit Wahrscheinlichkeit das Keton der Formel V zugrunde liegen.



V

Zur Entscheidung dieser Frage war zunächst das dem neuen Oxim zugehörige Keton mit dem bekannten Dihydroeucarvon zu vergleichen. Das letztere wurde zu diesem Zwecke aus Eucarvon dargestellt. Es bildete ein farbloses Öl, das genau wie das Tetrahydroeucarvon Pfefferminzgeruch hatte. Das Keton des neuen Oxims hingegen ist schwach gelb und gleicht in seinem Geruch dem Eucarvon.

Außer diesen äußeren Merkmalen lehrt ein Blick auf die vergleichende Übersicht der physikalischen Konstanten (S. 28) sofort, daß zwei verschiedene chemische Individuen vorliegen.

Eine Mischprobe der Semicarbazone beider Ketone, von denen der Smp. des neuen bei 195—197° (bez. 202°) gegen den von

189—191° des bekannten Dihydroeucarvons liegt, führte zu dem gleichen Ergebnis ebenso wie die Tatsache, daß das neue Keton mit Hydroxylamin sich leicht in das Oxim vom Smp. 122—123° zurückverwandeln läßt, wo hingegen α-Dihydroeucarvon ein öliges Oxim liefert.

Sowohl die Farbe des neuen Ketons als auch die Exaltation der Molekularrefraktion deuten darauf hin, daß seine Äthylenbindung zur Carbonylgruppe konjugiert liegt. Diese Feststellung findet in dem chemischen Verhalten des β-Dihydroeucarvons ihre Bestätigung.

Außer dem Übergange in das Oxim vermag das Keton, wie das nur für $\alpha\beta$-ungesättigte Ketone beobachtet ist, noch mit einem zweiten Molekül Hydroxylamin zu reagieren, indem es dasselbe unter Bildung eines Oxaminoxims an die Äthylenbindung addiert. Dieses konnte nicht kristallisiert erhalten werden und eignet sich zur Charakterisierung weniger gut als das prächtig kristallisierende Nitrosochlorid.

Während das α-Dihydroeucarvon durch eine leicht sich bildende Bisnitrosoverbindung[1]) vom Smp. 119—120° bez. 121—124° gekennzeichnet ist, gelang es, an die Äthylenbindung des β-Dihydroeucarvons Nitrosylchlorid zu addieren. Das Nitrosochlorid schmilzt bei 95°.

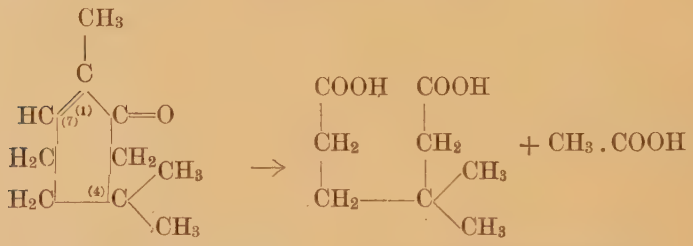
Ein endgültiger Beweis, daß dem aus dem bei 122—123° schmelzenden Oxim dargestellten Keton nun wirklich die Formel V zukommt, konnte weiterhin durch den oxydativen Abbau des Ketons erbracht werden.

Bei der Behandlung mit Chromsäure wurde neben etwas Essigsäure in guter Ausbeute eine in Wasser sehr leicht lösliche zweibasische Säure erhalten. Sie bildete schneeweiße Blättchen vom Smp. 86—87°, Eigenschaften, die ebenso wie die Analyse des Silbersalzes auf $\beta\beta$-Dimethyladipinsäure schließen ließen. Daß diese wirklich vorlag, geht aus der trockenen Destillation ihres Kalksalzes hervor. Das erhaltene Keton gab ein Semicarbazon vom Smp. 181—182°, das analysiert wurde. Mit Benzaldehyd kondensierte sich das Keton zu einer in gelben Nadeln kristallisierenden Dibenzylidenverbindung vom Smp. 139°.

1) v. Baeyer, Ber. **27** (1894), 1923; Ber. **28** (1895), 646.

Diese Eigenschaften stimmen mit denen des 1,1-Dimethylcyclopentanons-(3) überein, das ebenso wie die $\beta\beta$-Dimethyladipinsäure von Wallach und Scheunert[1]) als Abbauprodukte des Trimethyl(1, 3, 3)-cyclohexanons-(6) erhalten war.

Mit der Bildung dieser Verbindungen aber ist die Konstitution des dem Oxim 122—123° zugehörigen Ketons als Trimethyl-(1, 4, 4)-Δ^7-cycloheptenon-(2), die sich aus dem Gesamtverhalten der Verbindung bereits ergab, definitiv festgestellt. Ein Vergleich der eingangs als möglich in Betracht gezogenen Formeln läßt ersehen, daß nur die Formel V die Bildung einer Adipinsäure zuläßt, die sich nach folgendem Schema erklärt:



Trimethyl-(1,4,4)-Δ^7-cycloheptenon-(2) (β-Dihydroeucarvon). $\beta\beta$-Dimethyladipinsäure.

Ist mit der Klarlegung der Konstitution des β-Dihydroeucarvoxims die Analogie zwischen Eucarvoxim und seinem Isomeren, dem Carvoxim, im Verhalten gegen Palladiumwasserstoff unverkennbar, so gilt das gleiche für die Nebenreaktionen, die durch die Angreifbarkeit der Oximgruppe bedingt sind. Allerdings machen sich graduell erhebliche Unterschiede bemerkbar, durch die die Bedingungen für die partielle Hydrierung beim Eucarvoxim ungleich günstiger sind als beim Carvoxim.

Zunächst tritt die Menge der Nebenprodukte von basischem oder Keton-Charakter beim Eucarvoxim ganz erheblich zurück. Ferner werden die beiden Äthylenbindungen mit sehr verschieden großer Leichtigkeit aufgehoben.

Dadurch kann die Hydrierung unschwer auf der ersten Stufe festgehalten werden. Infolge seiner viel geringeren Löslichkeit

1) Ann. **324** (1902), 109.

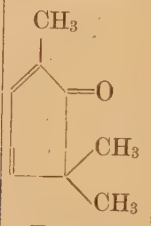
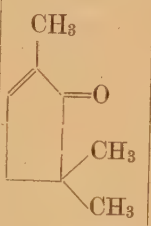
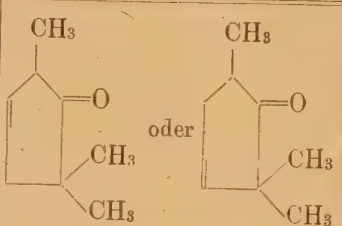
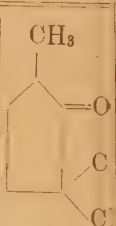
in Methylalkohol kann das β-Dihydroeucarvoxim vom Eucarvoxim, von dem es sich ja auch durch seinen um 17° höheren Schmelzpunkt deutlich unterscheidet, ebenso wie von etwa vorhandenem Tetrahydroeucarvoxim durch fraktionierte Kristallisation ohne Schwierigkeit getrennt werden.

Es ist in Anbetracht der Komplikationen, die die Isolierung des Carvotanacetoxims aus dem Reaktionsgemisch infolge der Bildung von Mischkristallen mit unverändertem Carvoxim bot, hervorzuheben, daß beim β-Dihydroeucarvoxim Beobachtungen, die Zweifel an der Einheitlichkeit des Körpers hätten veranlassen können, nicht gemacht worden sind. Das Auftreten von Carvacrol ist, trotzdem Eucarvon sich bereits beim Kochen äußerst leicht in dasselbe umlagert, nicht bemerkt worden.

Weiterhin hat es den Anschein, als ob im Siebenring der Einfluß einer Äthylenbindung auf die Angreifbarkeit einer benachbarten Oximgruppe weit geringer ist als im Sechsringsystem; denn Eucarvoxim und β-Dihydroeucarvoxim sind — im Gegensatz zu den beim Carvoxim und Carvotanacetoxim gemachten Erfahrungen — in recht guter Ausbeute in das gesättigte Tetrahydroeucarvoxim überzuführen.

Zum Schluß mögen die Ketone der Eucarvonreihe nach ihren physikalischen Eigenschaften in folgender Tabelle zusammengestellt werden:

Physikalische Eigenschaften der Ketone der Eucarvonreihe.

	I	II	III	IV
	 Eucarvon $C_{10}H_{14}O$	 β-Dihydro-eucarvon $C_{10}H_{16}O$	 oder α-Dihydroeucarvon $C_{10}H_{16}O$	 Tetrahyd eucarvo $C_{10}H_{18}$
Sdp.	85—87° [1] 12 mm	213—214°	205°	207°
d	0,949 [1]	0,9325	0,9215	0,906
n_D	1,5092 [1]	1,4790	1,4660	1,4553
M gef.	47,25	46,22	45,68	46,15
M ber.f.Keton	47,12	45,82	45,82	46,22
Farbe	hellgelb	schwach hellgelb	farblos	farblos
Geruch	typisch	wie I	wie IV	pfefferminz ähnlich

1) Ann. **339** (1905), 106.

B. Experimenteller Teil.

I. Kapitel.

Reduktionen in der Carvonreihe.

1. Allgemeines über die Reduktion des Carvoxims.

Carvoxim.

Zur Gewinnung des für die folgenden Versuche gebrauchten Carvoxims wurde d- bez. l-Carvon nach der von Wallach[1]) angegebenen Darstellungsmethode mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kali im Überschuß behandelt. Das Carvoxim, das sich in fast quantitativer Ausbeute bildete, wurde nach 2 bis 3maligem Umkristallisieren aus heißem, wässrigem Methylalkohol in reinem Zustande in Form schneeweißer, fast geruchloser Kristalle vom Smp. 72°[2]) erhalten und war somit für die Reduktionskatalyse verwendbar.

Reduktionsbedingungen.

Wie wir sahen, führt die Reduktion von Carvoxim mit der

1) Ann. **275** (1893), 118; **277** (1894), 133 Anm.; **279** (1894), 367.

2) Bei häufigem Umkristallisieren wurde gelegentlich eine Erhöhung des Schmelzpunktes auf 73—74° festgestellt, eine Beobachtung, die mit früheren Angaben in der Literatur (z. B. v. Baeyer, Ber. **27** (1894), 813) übereinstimmt und in der von Deussen und Hahn (Ber. **43** (1910), 522) speziell für das Carvoxim bemerkten Tatsache ihre Erklärung findet, daß die aktiven Modifikationen dieses Oxims unter dem Einfluß siedender Lösungsmittel eine teilweise Racemisierung erleiden können.

für eine Äthylenbindung berechneten Menge Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium einerseits zu einem kristallisierten Oxim vom Smp. 66—67°, andererseits zu Nebenprodukten (Keton, organische Base (Carvacrylamin) und Ammoniak).

Beispielsweise wurde folgender Versuch ausgeführt:

20 gr frisch umkristallisiertes Carvoxim (Smp. 72°) wurden in etwa 250 ccm Methylalkohol gelöst und in das Schüttelgefäß eingelassen, in dem zuvor eine Auflösung von 0,08 gr koll. Palladium in etwa 15 ccm Wasser mit Wasserstoff gesättigt worden waren. Unter Schütteln des Gefäßes erfolgte lebhafte Wasserstoffaufnahme und in etwa 2 Stunden wurde die auf die Absättigung einer Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff verbraucht.

Das Reaktionsprodukt zeigte starken Ammoniakgeruch. Mit Wasserdampf ging zunächst dem Methylalkohol und Ammoniak ein hellgelbes Öl über. Die Destillation wurde abgebrochen, als sich im Kühler Kristalle abzuscheiden begannen. Das Öl wurde vom wässrigen Destillat abgehoben und betrug zusammen mit einem weiteren, dem Destillat durch Ausäthern entzogenen Anteil 6,6 gr.

Der Destillationsrückstand lieferte beim Ausschütteln mit Äther Kristalle, die nach dem Abpressen von etwas öliger Verunreinigung 12 gr betrugen.

Eine Beeinflussung des Reduktionsverlaufs durch Abänderung der Versuchsbedingungen ist bisher nur in beschränktem Maße möglich gewesen. Sie lief auf eine Mäßigung der lebhaften Reaktion hinaus. Dieselbe wurde zunächst durch größere Verdünnung der methylalkoholischen Oximlösungen erreicht. Die gleiche Wirkung hatte nach angestellten Versuchen die Zugabe von verschiedenen Mengen Wasser. Ein prinzipiell anderer Verlauf[1]) wurde dabei nie beobachtet und ist ja nach dem Gesamtbilde, das von der Reaktion gewonnen wurde, kaum zu erwarten.

Wurde in konz. methylalkoholischer Lösung gearbeitet, so trat eine Vermehrung der flüssigen Reaktionsprodukte ein, die naturgemäß die Kristallisation des Oxims hinderten. Dasselbe konnte jedoch auch hier isoliert werden, sofern man nur die öligen, leichter flüchtigen Bestandteile mit Wasserdampf abdestillierte.

1) Albright, Diss. S. 8, 22.

Zwei Reduktionsversuche wurden ferner unter den Bedingungen angestellt, bei denen Albright[1]) aus dem Reduktionsprodukte direkt Carvotanacetoxim vom Smp. 75° isoliert hatte. Die angegebenen Bedingungen scheinen jedoch für die Umsetzung des gesamten Carvoxims und die direkte Gewinnung reinen Carvotanacetoxims nicht entscheidend zu sein; denn es konnten auch hier nur die stets erhaltenen Mischkristalle 66° gewonnen werden.

Vergleich der Paal'schen und der Skita'schen Methode hinsichtlich der Bildung von Carvacrylamin.

Es ist bemerkenswert, daß außer den Konzentrationen, die man den zu reduzierenden Oximlösungen gibt, auch die Beschaffenheit des Katalysators von Einfluß auf den Gang der Reaktion ist. Zum Vergleich wurden bei den beiden folgenden Versuchen die jeweils gebildeten Mengen Base bestimmt, was mittels des in konz. Salzsäure schwerlöslichen Chlorhydrats annähernd möglich ist.

Je 7,5 gr Carvoxim wurden nach jeder der beiden Methoden (vgl. S. 32) unter sonst gleichen Bedingungen mit gemessenen Mengen Wasserstoff partiell hydriert. Nach Abscheidung des Palladiums wurde mit einer hinreichenden Menge Salzsäure versetzt und im Wasserdampfstrome alles aus vorhandenem Oxim regenerierte Keton abdestilliert. Durch Natronlauge wurde im Destillationsrückstande die Base aus ihrem Chlorhydrat in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Aus der getrockneten ätherischen Lösung brachte trockenes Salzsäuregas das Carvacrylamin-Chlorhydrat als Öl zur Abscheidung, das beim Abkühlen kristallinisch erstarrte. 7,5 gr Carvoxim ergaben

nach Paal reduziert 2,5 gr Chlorhydrat,
„ Skita „ 0,2 „ „ .

Versuch zur partiellen Hydrierung von freiem Carvon nach Paal.

Im Anschluß an die Versuche von Vavon, der durch Reduktion des freien Carvons unter Katalyse von Platinschwarz

1) Albright, Diss. S. 39.

Carvotanaceton erhalten hat, war zu versuchen, ob nach den Verfahren von Paal oder Skita sich ein gleicher Reaktionsverlauf erreichen ließe, was mit der Feststellung von Carvotanaceton würde geschehen können.

10 gr Carvon (zuvor durch mehrfaches Ausschütteln mit Natronlauge und Wasser von Carvacrol befreit und im Wasserdampfstrome frisch destilliert) wurden in methylalkoholischer Lösung (30 ccm) hydriert (0,15 gr koll. Pd in 10 ccm H_2O; mit Wasserstoff gesättigt).

Die Wasserstoffaufnahme setzte unter merklicher Erwärmung außerordentlich lebhaft ein. Sie betrug in $^1/_2$ h etwa 1700 ccm, d. i. etwa die 1 Mol. Wasserstoff entsprechende Menge.

Die in üblicher Weise isolierten Reaktionsprodukte, unter denen sich auch etwas Carvacrol gebildet hatte, lieferten mit Semicarbazid ein Semicarbazongemisch, dessen Hauptmenge zwischen 184 und 187° schmolz und wesentlich Tetrahydrocarvonsemicarbazon war. Die 2. Kristallfraktion (Smp. 162—175°) wurde in das Keton und weiterhin in das Oxim verwandelt, aus dem neben Tetrahydrocarvoxim (Smp. 93—96° statt 99—100°) ein nicht zu identifizierender Rest von vermutlich Carvoxim abgeschieden wurde.

Dieses Ergebnis regte nicht zu weiteren Reduktionsversuchen mit dem freien Keton an.

2. Darstellung und Eigenschaften des Oxims vom Smp. 66—67°.

Zur Gewinnung des Oxims vom Smp. 66—67° wurde gewöhnlich in folgender Weise verfahren:

10 ccm einer 1%igen Palladiumchlorürlösung brachte man zusammen mit 5 ccm 1%iger Gummiarabicumlösung in die mit Wasserstoff gefüllte Ente. Alsbald wurden etwa 30 ccm Wasserstoff aufgenommen, die die bekannte schwarze, kolloidale Palladiumlösung erzeugten. Ohne nun die Lösung lange mit Wasserstoff in Berührung zu lassen oder zu schütteln, fügte man 20 gr Carvoxim, gelöst in 400 ccm Methylalkohol, hinzu.

Bei guter Beschaffenheit des Katalysators und reinem Material erfolgte die Wasserstoffaufnahme sehr lebhaft, sodaß in 2—3

Stunden die für die Aufhebung einer Äthylenbindung berechnete Menge (2710 ccm bei 0^0 und 760 mm) verbraucht war.

Das ammoniakalisch reagierende Produkt wurde durch Absieden auf dem Wasserbade von der Hauptmenge des Methylalkohols befreit. Dabei flockte gewöhnlich das Palladium schon vollständig aus und konnte abfiltriert werden.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und Eisstücken versetzt. Das sich abscheidende Öl erstarrte nach einigem Stehen beim Anreiben bez. beim Animpfen kristallinisch. Die Kristalle wurden von öligen Beimengungen an der Pumpe scharf abgesaugt, mit wenig verd. Methylalkohol gewaschen und auf Ton gebracht. — Ausbeute: 10—12 gr.

d- und l-Carvoxim zeigten bei der Reduktion das gleiche Verhalten.

Das rohe, farblose Oxim schmolz zunächst unscharf bei 60^0. Zu seiner Reinigung mußte es aus heißem Methylalkohol, in dem es schwerer löslich ist als Carvoxim, unter sorgfältiger Fraktionierung mehrfach umkristallisiert werden. Der Smp. stieg langsam und änderte sich bei $66—67^0$ auch bei weiterer Kristallisation nicht mehr.

Bei zwei Versuchen konnte der Schmelzpunkt des Reduktionsproduktes von l-Carvoxim nicht über 63 bez. 64^0 erhöht werden.

Das Oxim bildet prachtvolle, wasserklare Kristalle und scheidet sich aus warmer Lösung in Form kurzer, dicker Prismen ab. Aus erkalteter entstehen auf diesen dünne Säulen vom gleichen Schmelzpunkt (Kristallographisches: vgl. S. 12).

Das Oxim $66—67^0$ war optisch aktiv und zwar in demselben Sinne wie das zur Reduktion verwandte Carvoxim. Näheres hierüber vgl. S. 41. Gegen verd. Permanganatlösung verhielt sich das Oxim ungesättigt. Der Analyse nach hatte 1 Molekül Carvoxim 2 Atome Wasserstoff aufgenommen.

Analyse: 0,1743 gr Substanz gaben 0,4580 gr CO_2 und 0,1572 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}NOH$	Gefunden
C 71,79	71,66
H 10,26	10,09.

Ehe des weiteren auf die Versuche einzugehen sein wird, die schließlich zur genauen Charakterisierung des Oxims 66—67° als Mischkristalle aus Carvoxim und Carvotanacetoxim führten, sollen zur vorläufigen Vervollständigung des von der katalytischen Reduktion des Carvoxims gewonnenen Bildes zunächst die flüssigen Nebenprodukte besprochen werden.

3. Untersuchung der flüssigen Reduktionsprodukte des Carvoxims.

Das S. 30 erwähnte gelbe Öl[1]), das sich bei der katalytischen Reduktion des Carvoxims bildet und unter den gewöhnlichen Bedingungen etwa die Hälfte des angewandten Oxims ausmacht, verhielt sich gegen verdünnte Permanganatlösung ungesättigt. Es zeigte Ketongeruch, bläute rotes Lakmuspapier, war jedoch nicht zum Kristallisieren zu bringen.

Zur Trennung des offenbar vorliegenden Gemisches fraktionierte ich etwa 35 gr Öl, das von verschiedenen Versuchen sowohl nach der Paal'schen als der Skita'schen Methode herrührte, bei vermindertem Druck und erhielt folgende Anteile:

	Siedep.	Druck	Ausbeute
1.	115—119°	11 mm	8,7 gr
2.	127—140°	11 mm	7,2 gr
3.	Destillationsrückstand		17,7 gr

Oberhalb 140° trat Zersetzung ein.

Fraktion 1 stellte eine fast farblose Flüssigkeit von carvonähnlichem Geruche dar.

8,7 gr lieferten 4,8 gr eines bei 185—188° schmelzenden Semicarbazons. Die Mutterlauge enthielt von der Base, die den Hauptbestandteil der nächsten Fraktion bildete.

3,5 gr Semicarbazon wurden in 2,5 gr Keton übergeführt, das mit Hydroxylamin leicht ein nach dem Umkristallisieren bei 97—99° schmelzendes Oxim einging. Dasselbe wurde analysiert:

0,1824 gr Subst. gaben 0,4728 gr CO_2 und 0,1850 gr H_2O.

1) Vgl. auch Albright, Diss. S. 36.

Berechnet für $C_{10}H_{18}NOH$	Gefunden
C 70,94	70,69
H 11,32	11,40.

Die Analyse wie die Schmelzpunkte des Semicarbazons und des Oxims charakterisieren das vorliegende Keton als aktives Tetrahydrocarvon, für dessen Semicarbazon [1]) der Smp. 186—188° und dessen Oxim der Smp. 97—99° angegeben wird.

Die zweite Fraktion zeigte deutlich basischen Charakter. Durch Zusatz von überschüssiger konzentrierter Salzsäure fielen weiße Kristalle aus, die abgesaugt, auf Ton abgepreßt und aus heißem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Salzsäure umkristallisiert wurden. Sie bildeten schneeweiße, glänzende Blättchen, die unter geringer Zersetzung bei 207° schmolzen.

Aus der wässrigen Lösung der so gewonnenen 4 gr Chlorhydrat wurde mit Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt, dieselbe mit Äther isoliert und über Ätzkali getrocknet. Ihr Siedepunkt lag bei 240°.

Diese Eigenschaften stimmen mit den von Wallach und Schrader [2]) für das Carvacrylamin angegebenen überein. (Base: Sdp. 240—241°; Chlorhydrat: schneeweiße Blättchen, Smp. 207°.) Den charakteristischen Geruch dieser Base wies die vorliegende Flüssigkeit ebenfalls auf. Als aromatische Base wurde sie dadurch gekennzeichnet, daß sie diazotiert und mit Resorcin zu einer rotbraun gefärbten Verbindung vereinigt werden konnte.

Der Destillationsrückstand, eine zähflüssige, braune Masse, bestand in der Hauptsache aus Oxim-Mischkristallen Smp. 66°, die durch Auswaschen mit Essigsäure von beigemengtem Carvacrylamin befreit wurden.

4. Identifizierung des Oxims Smp. 66—67°.

a. Darstellung des Ketons aus Oxim Smp. 66—67°.

Das Oxim wurde mit verd. Schwefelsäure (1 : 4) kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt und das gebildete Keton im Wasser-

1) Wallach, Terpene und Campher. 2. Aufl. 1914. S. 350.
2) Ann. **279** (1894), 374.

dampfstrom überdestilliert. Es wurde vom wässrigen Destillat abgehoben bez. ausgeäthert und über geschmolzener Pottasche getrocknet. 14 gr Oxim lieferten 11,8 gr Keton, das unscharf zwischen 234 und 237° siedete.

Die weitere Behandlung erfolgte verschieden:

I. Das Keton wurde vor seiner Überführung in das Oxim über das Semicarbazon gereinigt.

II. Es wurde direkt oximiert.

Die Bedeutung der beide Male gemachten verschiedenen Beobachtungen für die Erkennung des Oxims 66° ist an andrer Stelle bereits hervorgehoben worden.

I. Semicarbazon.

6,2 gr Keton wurden mit den gleichen Mengen Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in konz. wässrig-methylalkoholischer Lösung zur Einwirkung gebracht. Das gebildete Semicarbazon wurde aus heißem Methylalkohol, in dem es nur mäßig leicht löslich war, mehrmals umkristallisiert. Die zuerst auskristallisierenden Anteile schmolzen bei 173°, die nächsten Fraktionen zwischen 166 und 170°. Blieben die anfangs undurchsichtigen Kristalle einige Zeit mit dem Lösungsmittel in Berührung, so wandelten sie sich in klare Prismen von starker Lichtbrechung um.

Schmelzpunkt und Eigenschaften sind die des akt. Carvotanaceton-Semicarbazons[1]), für das der eben erwähnte Dimorphismus als charakteristisches Merkmal besonders hervorgehoben wird.

Keton.

Mit dem gleichen Gewichte Oxalsäure fein verrieben, wurde das gereinigte Semicarbazon mit Wasserdampf behandelt und ergab das Keton als farbloses Öl zurück, das über geschmolzener Pottasche getrocknet wurde.

Es besaß schwachen, carvonähnlichen Geruch. Herr Geheimrat Wallach hatte die Freundlichkeit, die physikalischen Konstanten selbst zu bestimmen. Sie waren die folgenden:

Siedep. 229,5°; $d_{20} = 0{,}9376$; $n_D = 1{,}4813$.

Ber. für $C_{10}H_{16}OF_4$	Gef.
M 45,82	46,13.

1) Ann. **336** (1904), 36.

Aus der Übereinstimmung dieser Werte mit den für Carvotanaceton gefundenen (vgl. S. 8) geht weiter die Identität beider Ketone hervor.

Oxim.

1 gr dieses Ketons (Carvotanaceton) wurde in das Oxim übergeführt (vgl. S. 39). Beim Ausgießen des Reaktionsgemisches auf Eis schied es sich ölig ab und erstarrte nach einiger Zeit kristallinisch. Erhalten wurde 1 gr Oxim, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol unter leichtem Sintern bei 75° schmolz. (akt. Carvotanacetoxim: Smp. 75—76°) — Mischprobe mit Oxim 66°: Smp. 60—67°.

Analyse: 0,1165 gr Substanz gaben 0,3078 gr CO_2 und 0,1097 gr H_2O.

Ber. für $C_{10}H_{16}NOH$	Gef.
C 71,79	72,06
H 10,26	10,54.

II. Direkte Oximierung des Ketons aus Oxim 66°.

Das aus dem sorgfältig gereinigten Oxim vom Smp. 66—67° hergestellte Keton wurde nunmehr ohne vorherige Überführung in das Semicarbazon oximiert.

Hierzu wurde zunächst erstens die von Harries[1]) für das Carvotanaceton angegebene Methode benutzt, nach der molekulare Mengen Keton, Hydroxylamin-Chlorhydrat und Natriumbicarbonat in 60%iger alkoholischer Lösung bei 4stündigem Kochen auf dem Wasserbade aufeinander einwirken, und ferner die allgemeine Oximierungsmethode, die freies Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung jedoch ebenfalls bei mehrstündigem Kochen der Lösung verwendet.

Beim Ausgießen des Reaktionsgemisches auf Eis wurden schmierige, nichtkristallisierende Massen erhalten, aus denen beim Behandeln mit Wasserdampf nur eine geringe Ausbeute an Carvotanacetoxim (Smp. 75°) erzielt wurde. Dagegen wurden reichliche Mengen nicht oximiertes Keton besonders dann zurück-

1) Ber. **34** (1901), 1931.

gewonnen, wenn nur ein Molekül Hydroxylamin angewendet worden war.

In der Hauptsache hatte sich das gegen Wärme ziemlich beständige Oxaminoxim des Carvotanacetons gebildet. Es wurde aus dem Rückstande der Wasserdampfdestillation durch häufiges Ausschütteln mit Äther als klebrige Kristallmasse gewonnen, die in Äther schwerer, in warmem Wasser leichter löslich nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol unter Zusammensintern von 88° an bei 95—96° schmolz. (Oxaminoxim[1]) des akt. Carvotanacetons: Smp. 95—97°, Sintern von 90° an).

Der Körper reduzierte Fehlingsche Lösung in der Kälte stark und gab mit verd. Schwefelsäure erwärmt Carvongeruch.

Unter Vermeidung dieses Übelstandes ließ sich Carvotanaceton glatt oximinieren, wenn nach der von Wallach[2]) für das Carvon angegebenen Methode gearbeitet wurde, die längeres Kochen der Reagentien vermeidet. (Vgl. unten S. 39).

Carvacrol.

Bei allen diesen Oximierungsversuchen, bei denen, wie bemerkt, nicht über das Semicarbazon gereinigtes Keton verwendet wurde, konnte ferner stets Carvacrol festgestellt werden. Bei den geringen Mengen, in denen dieses dem Keton aus Oxim 66° beigemengt war, wurde der an sich sehr charakteristische Carvacrolgeruch durch den des Ketons leicht verdeckt. Er trat jedoch sofort deutlich zutage, wenn nach dem Oximieren des Ketons das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert wurde. Die trüben Destillate wurden auf Zusatz von Natronlauge klar. Salzsäure brachte das Carvacrol wieder zur Abscheidung. Gelbe alkoholische Eisenchloridlösung wurde durch das Destillat grün gefärbt.

Daß sich das Carvacrol — wie bereits im theoretischen Teil hervorgehoben wurde — unter dem Einfluß von Mineralsäure hier nur aus Carvon, nicht etwa aus Carvotanaceton gebildet haben konnte, zeigte sich, als je 2 gr von jedem Keton je mit 10 ccm

1) Ber. **34** (1901), 1932.
2) l. c.

verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht wurden. Indem unverändertes Keton bei beiden Versuchen an Semicarbazid gebunden wurde, ergab sich, daß Carvon etwa zu Dreiviertel in Carvacrol umgelagert worden war, während sich dieses im Falle des Carvotanacetons nicht im geringsten gebildet hatte.

Trennung des Carvotanacetons vom Carvon.

Die Trennung des Carvotanacetons von beigemengtem Carvon läßt sich weder durch fraktionierte Kristallisation, noch Destillation der betreffenden Oxime im hohen Vakuum, ebensowenig durch weitere katalytische Reduktion des Mischoxims 66—67° (vgl. hierzu den S. 42 mitgeteilten Versuch) erreichen. Hingegen eignet sich hierzu der leichte Übergang von Carvon in Carvacrol. Man kann entweder die Reaktion analog dem vorhergehenden Versuche durch Kochen mit verd. Schwefelsäure ausführen, oder sich des von Harries und Stirm[1]) für den gleichen Zweck bei früherer Gelegenheit ausgearbeiteten Verfahrens mit Vorteil bedienen. Es genügt hierbei, das Reduktionsprodukt des Carvoxims durch 1 bis 2 maliges Umkristallisieren von den gelben, öligen Verunreinigungen zu befreien.

10 gr Keton, die von 12 gr Mischkristallen vom Smp. 59 bis 62° herrührten, wurden gekühlt und unter Umschütteln mit 20 ccm konz. Eisessig-Bromwasserstoff nach und nach versetzt. Das Gemisch wurde nach halbstündigem Stehen auf Eis gegossen, der ätherische Auszug mit Natriumbicarbonat durchgeschüttelt und der Rückstand nach dem Absieden des Äthers mit Wasserdampf destilliert. Zweckmäßig wird diese Operation einmal wiederholt.

9 gr Flüssigkeit, die stark nach Carvacrol rochen, wurden mit Semicarbazid behandelt und gaben 10 gr Semicarbazon, das zur Befreiung von anhaftendem Carvacrol erst mit verd. Natronlauge, dann mehrfach mit Wasser gewaschen wurde.

Oximierung des Carvotanacetons.

Eine Auflösung von 10 gr auf beschriebene Weise gereinigtem Carvotanaceton in 50 ccm Methylalkohol wurde mit einer heißen,

1) l. c.

konzentrierten, wässrigen Lösung von 10 gr Hydroxylaminchlorhydrat zusammengebracht und sogleich unter lebhaftem Umschütteln in kleinen Portionen und nicht zu langsam mit einer ebenfalls heißen, konzentrierten Lösung von 10 gr Ätzkali versetzt. Ohne weiteres Erwärmen wurde das Gemisch nach dem Abkühlen auf Eis gegossen. Das Oxim schied sich sofort kristallinisch ab. — Ausbeute: 10 gr d. i. 91 % d. Th. Es schmolz einmal aus Methylalkohol umkristallisiert bei 75°. Die anfangs klaren Kristalle begannen schon nach 1 Tage zu verwittern. Aus Ligroïn abgeschiedene Kristalle waren haltbar. — Kristallographisches vgl. S. 12.

b. Versuch zur Bildung einer Racemverbindung aus d- und l-Oxim 66°.

0,7 gr d-Oxim (vom Smp. 63—64°) und 0,7 gr l-Oxim (vom Smp. 62—63°) wurden in Äther gelöst und ergaben nach dem Abdunsten desselben flache Nadeln, die nach 3 maligem Umkristallisieren aus Methylalkohol, der sie schwerer löste als die Komponenten, scharf bei 87° schmolzen. Weiteres Umkristallisieren änderte den Schmelzpunkt nicht. Wurde das diesem Oxim zugehörige Keton erneut oximiert, so resultierte eine Verbindung vom Smp. 92—93°, die sich als identisch mit dem bekannten i-Carvotanacetoxim erwies.

Bei einer Wiederholung des obigen Mischversuches und bei fortgesetztem Umkristallisieren gelang es indessen, den Schmelzpunkt des bei 87° schmelzenden inaktiven Produktes gleichfalls auf 91—93° zu bringen.

Zwei Analysen von Proben verschiedenen Reinheitsgrades stimmen auf einheitliches Carvotanacetoxim (vgl. hierzu S. 10):

I. Smp. 79 - 83° (aus Mutterlauge).

0,1751 gr Substanz gaben 0,4617 gr CO_2 und 0,1590 gr H_2O.

II. Smp. 88—90° (3 mal umkrist.).

0,2007 gr Substanz gaben 0,5272 gr CO_2 und 0,1783 gr H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_{16}NOH$	I	II
C 71,79	71,91	71,64
H 10,26	10,16	9,94.

c. Versuch, das d-Oxim 66° in d-Carvotanacetoxim (75°) umzulagern.

In eine stark gekühlte Auflösung von 0,3 gr Oxim Smp. 66° in absolutem Äther wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet, das ein weißes Öl zur Abscheidung brachte. Dieses erstarrte nach kurzer Zeit kristallinisch.

Der Äther wurde abgegossen und das Chlorhydrat in verdünnte, kalte Ammoniaklösung gebracht. Die abgeschiedenen und mittels Äther isolierten Kristalle zeigten den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials.

d. Synthese des Oxims Smp. 66—67° aus Carvotanacetoxim und Carvoxim.

Eine Mischung aus
1,2 gr (= 75%) d-Carvotanacetoxim (Smp. 75°) und 0,4 gr (= 25%) d-Carvoxim (Smp. 72°) wurden in Äther gelöst und nach dem Abdunsten desselben einmal langsam aus Methylalkohol umkristallisiert.

Die erhaltenen großen, klaren Kristalle schmolzen bei 66—67°. Sie gaben mit dem aus dem Reduktionsprodukt des Carvoxims stammenden Oxim vom Smp. 66—67° beim Mischen keine Schmelzpunktserniedrigung. In kristallographischer Hinsicht waren die beiden Mischkristalle verschiedener Herkunft nach den bisherigen Untersuchungen (vgl. S. 12) ebenfalls identisch.

e. Vergleich des Drehungsvermögens der Mischkristalle (Smp. 66°) mit dem der Komponenten.

Zur Erlangung vergleichbarer Werte waren für die folgenden Bestimmungen möglichst gleiche Versuchsbedingungen innezuhalten. Die optischen Messungen, die Herr Geheimrat Wallach freundlichst vornahm, führten zu folgenden Ergebnissen:

I. d-Carvoxim (Smp. 72,5—74°)

$S = 0{,}9379$; $L = 6{,}2176$ (Methylalkohol); $p = 13{,}108$;

$\alpha_D = +4^\circ 35'$; $d = 0{,}823$; $t = 16^\circ$.

$[\alpha_D] = +42{,}46^\circ$.

II. d-Carvotanacetoxim (Smp. 75,5—77°)

S = 0,9647; L = 6,2358 (Methylalkohol); p = 13,398;
$\alpha_D = +1^0 45'$; d = 0,819; t = 16°.
$[\alpha_D] = +15{,}95^0$.

III. Mischkristalle von der Reduktion des d-Carvoxims (Smp. 65—66°)

S = 0,9400; L = 6,2040 (Methylalkohol); p = 13,158;
$\alpha_D = +2^0 45'$; d = 0,820; t = 16°.
$[\alpha_D] = +25{,}49^0$.

Der Wert für das spezifische Drehungsvermögen des Mischoxims 66° liegt sonach, wie zu erwarten war, zwischen denen des Carvoxims und des Carvotanacetoxims. Er ist jedenfalls nicht dem des letzteren gleich[1]). Abweichungen der Zahlen für das Carvoxim[2]) und das Carvotanacetoxim[3]) von früher gefundenen dürften teilweise auf die verschiedenen Versuchsbedingungen zurückzuführen sein, die ja — besonders das Lösungsmittel — die Werte erheblich beeinflussen können[4]).

f. Reduktion der Mischkristalle vom Smp. 66—67° nach Skita.

Eine Lösung von 2 gr Mischkristallen (Smp. 65—67°) in 40 ccm Methylalkohol wurde nach Skita in der üblichen Weise reduziert. (0,1 gr $PdCl_2$ in 8 ccm H_2O + 5 ccm 1% Gummilösung; mit Wasserstoff gesättigt.) Statt der für die Überführung von noch vorhandenem Carvoxim in Carvotanacetoxim berechneten rund 80 ccm nahm die Lösung während ½ Stunde in rascher Folge 175 ccm Wasserstoff auf.

Das Reduktionsprodukt enthielt reichlich Ammoniak. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols und der flüssigen Reduktionsprodukte im Wasserdampfstrome, wurden aus dem Rückstand

1) Albright, Dissertation S. 34.
2) Ann. **246** (1888), 227.
3) Ann. **336** (1894), 38.
4) Wallach, Ann. **276** (1893), 326; **332** (1904), 337; **356** (1907), 232; ferner Haller, Ch. C. **1903**, 374.

1,3 gr Kristalle gewonnen und in 2 Kristallfraktionen 1) vom Smp. 60—67° und 2) vom Smp. 68—71° zerlegt.

Fraktion (2) (0,8 gr) nahm bei nochmaliger Reduktion in $1^1/_2$ Stunden weitere 240 ccm Wasserstoff auf.

Carvotanacetoxim war aus dem Reduktionsprodukte nicht zu isolieren. Neben Ammoniak und Base hatten sich nur flüssige Produkte gebildet.

5. Reduktion von Carvoxim mittels naszierenden Wasserstoffs.

Die folgenden Versuche bezweckten, festzustellen, ob bei der Reduktion von Carvoxim mit naszierendem Wasserstoff sich nicht ein analoger Verlauf erreichen ließe wie bei der Anwendung von freiem Wasserstoff unter Palladiumkatalyse. Es wurden Bedingungen einer möglichst gelinden Einwirkung des Reduktionsmittels gewählt.

I. Metallisches Calcium.

In einem Reagenzglas wurde eine kleine Menge Carvoxim in Alkohol gelöst, mit wenig Wasser und mit etwas Calcium versetzt.

Am nächsten Morgen schieden sich nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit und nach Abdunsten des Alkohols weiße Kristalle ab, die sich als unverändertes Carvoxim erwiesen. (Smp. 72°, Mischprobe.)

II. Metallisches Natrium.

1. Reduktion in alkoholischer Lösung.

a. In zwei Versuchen wurde eine Auflösung von je 5 gr Carvoxim in 45 ccm absolutem Alkohol im einen Falle bei 0° mit 2 Mol. Natrium, im zweiten bei Zimmertemperatur mit 4 Mol. Natrium in kleinen Stücken allmählich versetzt.

Wasserdampf führte aus den Reaktionsgemischen mit dem Alkohol im ersten Falle wenig, im zweiten reichlichere Mengen Ammoniak und sonstige basische Produkte hinweg. Die dem-

nächst mit etwas Carvon übergehenden Fraktionen erstarrten in der Vorlage zu weißen Kristallen. Sie wurden getrennt aufgefangen und untersucht. Sie erwiesen sich ebenfalls als Carvoxim.

b. Ähnlich wurde mit einer größeren Menge Carvoxim verfahren, die nach der von Wallach[1]) für die Gewinnung von Dihydrocarvylamin ausgearbeiteten Vorschrift reduziert wurde.

20 gr Carvoxim wurden in 175 ccm absol. Alkohol gelöst, nach und nach mit 20 gr Natrium und beim Nachlassen der Reaktion mit weiteren 120 ccm absol. Alkohol versetzt. Statt erhöhter Temperatur wurde Zimmertemperatur innegehalten.

Ammoniak und Dihydrocarvylamin (8 gr) gingen beim Behandeln mit Wasserdampf über. Die aus dem Destillationsrückstande durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther gewonnenen 6 gr Kristalle wurden ebenfalls aus Methylalkohol fraktioniert umkristallisiert. Die einzelnen Fraktionen zeigten nur den Schmelzpunkt unveränderten Ausgangsmaterials (71—72°).

2. Reduktion in ätherischer Lösung.

Ein weiterer Versuch, bei dem in feucht ätherischer Lösung gearbeitet wurde, lieferte in gleicher Weise neben basischen Bestandteilen Oxim zurück, das sich nach dem Umkristallisieren als einheitliches Carvoxim herausstellte.

III. Zink und Natronlauge.

Endlich seien noch 2 Versuche erwähnt, bei denen das Carvoxim in Natronlauge gelöst[2]) und mit Zinkstaub versetzt reduziert wurde.

Gleichviel, ob das Reaktionsgemisch ohne Temperaturerhöhung einige Tage sich selbst überlassen oder ob es 5 Stunden auf 40—50° erwärmt wurde, bildeten die zurückgewonnenen Kristalle auch hier unverändertes Carvoxim.

1) Ann. **275** (1893), 121.
2) Ann. **246**, 228 (1888).

6. Reduktion von Dihydrocarvoxim und Carvotanacetoxim nach Skita.

2 gr Dihydrocarvoxim [1]) (Smp. 88—89°) und 2 gr Carvotanacetoxim [2]) (Smp. 75—77°) wurden je in 40 ccm Methylalkohol gelöst und gleichzeitig je mit der Hälfte einer Lösung von 0,1 gr $PdCl_2$ in 10 ccm H_2O und 10 ccm 1 %iger Gummiarabicum-Lösung, die vorher 10 Minuten lang mit Wasserstoff geschüttelt war, reduziert. Nach 2 Stunden war bei beiden Versuchen ungefähr die für ein Molekül berechnete Menge Wasserstoff (330 ccm bei $t = 18°$, $B = 748$ mm, $T_{CH_3OH} = 85$ mm) aufgenommen, und zwar war ohne wesentlichen Unterschied die Aufnahme beim Dihydrocarvoxim anfangs etwas lebhafter erfolgt als beim Carvotanacetoxim, ließ aber mit der Zeit schneller nach. Das Schütteln wurde noch 4 Stunden fortgesetzt.

Dihydrocarvoxim. Aus der Reduktionsflüssigkeit hatten sich am andern Morgen Kristalle von Tetrahydrocarvoxim abgeschieden (Smp. 99—100°, Mischprobe mit Tetrahydrocarvoxim andrer Herkunft, beständig gegen Permanganat).

Die übrige Reduktionslösung wurde mit Wasserdampf destilliert. Nebenprodukte basischer Natur hatten sich nur in ganz geringer Menge gebildet. Aus dem Destillationsrückstande wurde mittels Ausätherns weiteres Tetrahydrocarvoxim isoliert, das noch geringe Mengen ungesättigter Anteile enthielt. — Gesamtausbeute an Oxim: 1,9 gr.

Carvotanacetoxim. Die Reduktionsflüssigkeit, die scharfen Geruch nach Ammoniak aufwies, hinterließ nach dem Abdestillieren des Methylalkohols auf dem Wasserbade ein Öl, das erst nach Abblasen der flüssigen Bestandteile mit Wasserdampf 0,5 gr Kri-

---

1) Dihydrocarvoxim wurde nach Ann. **275** (1893), 117 u. **279** (1894), 381 bereitet.

2) Das verwendete Carvotanaceton war in diesem Falle durch Reduktion von Carvonhydrobromid (Ber. **34** (1901), 1929) mit Zinkstaub und Eisessig dargestellt, durch Behandlung mit Eisessig-Bromwasserstoff von unverändertem Carvon befreit und über das Semicarbazon gereinigt worden. Es wurde nach S. 39 in das Oxim verwandelt.

'stalle lieferte. Diese erwiesen sich beim fraktionierten Umkristallisieren als einheitliches, unverändertes Carvotanacetoxim (Smp. 73—75°). Tetrahydrocarvoxim war nicht festzustellen. Unter den flüssigen Reduktionsprodukten im Destillat der Wasserdampfdestillation war dagegen Tetrahydrocarvon enthalten, das mit Hilfe des Oxims (Smp. 99—100°) nachgewiesen wurde.

7. Vergleichende Reduktion von Carvon, Carvotanaceton und Dihydrocarvon nach Skita.

a. In wässriger Suspension.

Von einer für sämtliche folgenden Versuche (unter a und b) benutzten 1 %igen $PdCl_2$-Lösung und einer 1 %igen Gummiarabicum-Lösung wurden für jeden Versuch je 10 ccm 10 Minuten lang mit Wasserstoff geschüttelt (Aufnahme: 13—14 ccm). Der so bereiteten Lösung wurden 3 gr im Wasserdampfstrome frisch destilliertes Keton zusammen mit 30 ccm Wasser hinzugespült. Die Wasserstoffaufnahme wurde in jedem Falle messend verfolgt [1]).

Zur Reduktion gelangten:

1) d-Carvotanaceton, das nach S. 45, Anm. dargestellt und gereinigt worden war,

2) D-l-Dihydrocarvon, von der Firma Schimmel & Co. geliefert,

3) L-d-Dihydrocarvon, das im hiesigen Laboratorium von anderer Seite aus l-Carvon bereitet worden war.

Für die Aufhebung einer Äthylenbindung waren bei $t = 20°$, $B = 753$ mm und $T_{H_2O} = 17$ mm 486 ccm erforderlich, die erfolgte Aufnahme betrug in ccm:

beim	nach 15	30	60 Minuten
1) d-Carvotanaceton	260	410	417
2) D-l-Dihydrocarvon	125	255	431
3) L-d-Dihydrocarvon	136	253	—

1) Die Dichtigkeit des in Betrieb befindlichen Apparates, der gleichfalls für alle Versuche verwendet wurde, war vorher besonders geprüft worden. Temperatur und Barometerstand waren während der Versuche nahezu konstant, sodaß die durch die Schwankungen bedingten Änderungen der Zahlen innerhalb der Fehlergrenzen fallen.

Die Reduktionsprodukte der drei Versuche wurden nach vollständiger Sättigung mit Hilfe der Oxime als Tetrahydrocarvon identifiziert.

b. In methylalkoholischer Lösung.

Um festzustellen, ob die auftretenden Unterschiede in der Reduktionsgeschwindigkeit nicht durch die verschieden große Löslichkeit der einzelnen Ketone in Wasser bedingt wäre, wurden die Versuche in gleicher Weise wie oben wiederholt, nur daß statt in Wasser zu suspendieren in 30 ccm Methylalkohol gelöst wurde. Das Tetrahydrocarvon, das schwerer löslich ist, schied sich gegen Ende der Reduktion teilweise aus. Zum Vergleiche wurde ferner

4) d-Carvon, das von Carvacrol befreit worden war, herangezogen.

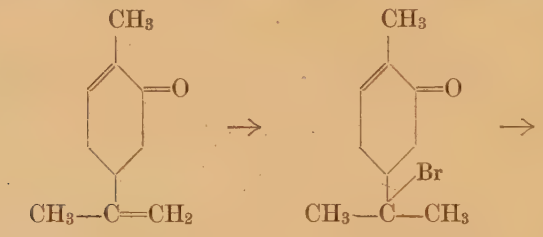
Die Aufnahme war gegenüber (a) beschleunigt. Die gemessenen Mengen Wasserstoff betrugen in ccm:

beim	nach 15	30	60 Minuten
1) d-Carvotanaceton	465 (14′)	469	—
2) D-l-Dihydrocarvon	325	466	512
3) L-d-Dihydrocarvon	276	406	465
4) d-Carvon	450	809	900

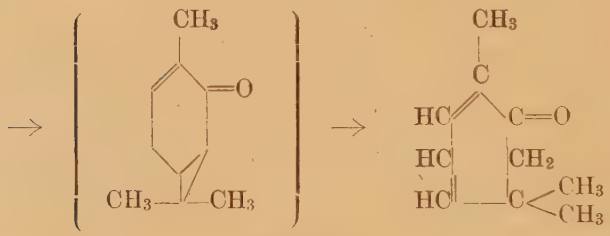
II. Kapitel.

Reduktion von Eucarvoxim.

1. Darstellung von Eucarvon und Eucarvoxim.



Carvon — Carvonhydrobromid



Eucarvon.

Das zur Ausführung der folgenden Versuche in größerer Menge benötigte Eucarvon wurde nach der Wallach'schen Methode[1]) aus d-Carvon durch Anlagerung und darauf in anderem Sinne erfolgende Abspaltung von Bromwasserstoff dargestellt. Den in der Dissertation von Köhler[2]) gegebenen Einzelheiten ist kaum wesentliches hinzuzufügen. Beide Phasen der Reaktion lassen sich bei zweckmäßiger Kühlung und Durchrührung des Reaktionsgemisches mit größeren Mengen Carvon (100—150 gr) auf einmal durchführen, ohne daß Güte und Menge des erhaltenen Produktes Einbuße erleiden. Das Roh-Eucarvon wurde unter Verwendung eines Hempel'schen Aufsatzes fraktioniert destilliert,

1) Ann. **305**, (1899) 237; **339**, (1905) 104.
2) Köhler, Diss. Göttingen, 1905. S. 56 ff. 87.

wobei die Hauptmenge zwischen 83 und 85° bei 11 mm Druck überging.

Das Eucarvoxim, das ebenfalls nach den Angaben von Wallach und Köhler gewonnen wurde, war für die spätere Verwendung zur katalytischen Reduktion durch Umkristallisieren aus verd. Methylalkohol sorgfältig zu reinigen. Es bildete schließlich farb- und geruchlose Kristalle, deren Smp. konstant bei 106° blieb.

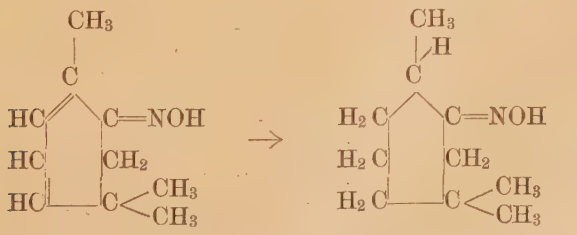
2. Reduktion von Eucarvoxim und Eucarvon.

Eucarvoxim nimmt in Gegenwart von kolloidalem Palladium außerordentlich leicht Wasserstoff auf. Wie bereits erwähnt, läßt sich infolge des Unterschiedes in der Leichtigkeit, mit der die beiden Äthylenbindungen des Eucarvoxims aufgehoben werden, die Reduktion unschwer auf der Zwischenstufe des Dihydroeucarvoxims festhalten und sich das Hydrierungsprodukt isolieren.

Nebenprodukte, wie Ammoniak, organ. Base und Keton traten nur in geringer Menge auf.

Andererseits waren für die Bildung des Tetrahydroeucarvoxims die Bedingungen energischer Reduktion zu wählen — als konzentrierte Lösung und Paal'sche Methode —, da sonst leicht Gemische beider Hydrierungsstufen erhalten werden, aus denen das niedriger schmelzende und leicht lösliche Tetrahydroeucarvoxim nur mühsam durch fraktioniertes Kristallisieren zu isolieren ist. Nebenprodukte von basischem und Ketoncharakter bildeten sich in dieser zweiten Stufe in etwas reichlicherer Menge.

Darstellung des Tetrahydroeucarvoxims Smp. 57°.



Eucarvoxim Tetrahydroeucarvoxim.

10 gr reines, frisch umkristallisiertes Eucarvoxim (Smp. 106°) wurden in 120 ccm Methylalkohol gelöst und mit 0,1 gr kolloidalem Palladium in 12 ccm Wasser reduziert.

Erfolgte die sehr lebhaft einsetzende Absorption bei ungehemmtem Wasserstoffzutritt, so war gelegentlich Erwärmung des Gefäßes zu beobachten. Die Reaktion kam, nachdem in 3 Stunden etwa $^4/_5$ der berechneten Wasserstoffmenge aufgenommen war, fast zum Stillstand. Um der völligen Sättigung sicher zu sein, setzte man das Schütteln mit Wasserstoff noch mehrere Tage fort.

Die ammoniakalische Flüssigkeit zeigte einen an Campher und Pfefferminze erinnernden Geruch. Da das Tetrahydroeucarvoxim gegen Wärme empfindlich ist und beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt seine Kristallisationsfähigkeit leicht einbüßt, empfiehlt es sich, die Hauptmenge des Methylalkohols unter vermindertem Druck abzudestillieren. Der sodann reichlich mit Wasser verdünnten Lösung entzieht man das Oxim durch mehrfaches Ausäthern. Es hinterblieb nach dem Abdunsten des Äthers in Form langer, seidenglänzender Nadeln, die noch feucht auf Ton von einer nach Pfefferminze riechenden öligen Beimengung abgepreßt wurden. Ausbeute: 5 gr.

Zur Reinigung wurde das Oxim, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außerordentlich leicht löslich ist, in wenig warmem Methylalkohol gelöst und nach dem Abkühlen vorsichtig mit Wasser versetzt.

Das Produkt verhielt sich gegen 1 %ige Permanganatlösung gesättigt (Entfärbung nach 2 — 3 Minuten). Der Erwartung gemäß war es optisch inaktiv.

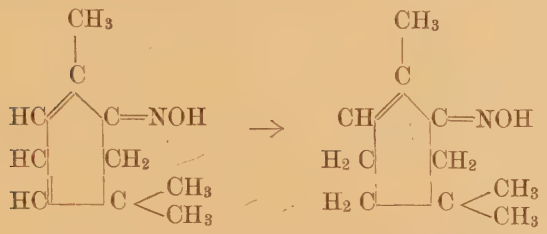
Für die Analyse trocknet man das Oxim zweckmäßig im Vakuumexsikkator über P_2O_5 [1]). Das trockne Produkt schmilzt scharf bei 57°. Da ziemlich schwer verbrennbar, wurde es zur Analyse mit Kupferoxyd gemischt. Die Resultate lassen keinen Zweifel, daß Tetrahydroeucarvoxim vorliegt.

Analyse: 0,2098 gr Subst. gaben 0,5449 gr CO_2 u. 0,2077 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}NOH$		Gefunden
C	70,94	70,83
H	11,32	11,08

1) Albright, Diss. S. 43.

Darstellung des β-Dihydroeucarvoxims.



Eucarvoxim β-Dihydroeucarvoxim.

15 gr reines Eucarvoxim wurden, in 210 ccm Methylalkohol gelöst, in das Schüttelgefäß gegeben, in dem eine Auflösung von 0,02 gr kolloidalem Palladium[1]) in 4—5 ccm Wasser vorher mit Wasserstoff gesättigt worden war. Im Verlauf von 30—40 Min. war die für die Absättigung einer Äthylenbindung berechnete Menge Wasserstoffgas absorbiert. Das Reaktionsprodukt zeigte ebenfalls alkalische Reaktion und schwachen Geruch nach Ammoniak und Base. Nach dem Abblasen des Methylalkohols schieden sich im Destillationskolben reichlich Kristalle ab, die abgesaugt und auf Ton getrocknet wurden. — Ausbeute: 13—15 gr.

Von unverändertem Eucarvoxim kann das in Methylalkohol wesentlich schwerer lösliche β-Dihydroeucarvoxim durch fraktionierte Kristallisation leicht getrennt werden. Es bildet geruchlose, weiße, blättrige Kristalle, deren Smp. 122—123° bei weiterem Umkristallisieren sich nicht mehr ändert. 1 %ige Permanganatlösung wird sofort entfärbt.

Analyse: 0,1962 gr Subst. gaben 0,5162 gr CO_2 u. 0,1775 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}NOH$		Gefunden
C	71,79	71,76
H	10,26	10,12.

Reduktion von β-Dihydroeucarvoxim.

2 gr reines β-Dihydroeucarvoxim wurden nach Paal reduziert (70 ccm Methylalkohol zur Lösung; 0,05 gr koll. Pd in 10 ccm

1) Eine noch weitere Verringerung der Palladiummenge brachte eine erhebliche Verlangsamung der Reaktion mit sich.

Wasser). Die Wasserstoffaufnahme kam zum Stillstand, als etwa die für die Absättigung einer Äthylenbindung berechnete Menge des Gases verbraucht war. Aus dem Reaktionsprodukt, das alkalische Reaktion und Geruch nach Base zeigte, wurden 1,6 gr Kristalle herausgearbeitet, die gegen Permanganat beständig waren und nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt des Tetrahydroeucarvoxims (57°) zeigten.

Versuche zur partiellen Hydrierung von freiem Eucarvon.

Mit Hinblick auf die Versuche von Vavon[1]) sollten die beiden folgenden Versuche darüber orientieren, ob freies Eucarvon sich für die Gewinnung des β-Dihydroeucarvons in gleicher Weise eignete, wie Eucarvoxim für die des entsprechenden Oxims.

Dabei ist zu bemerken, daß zunächst kein Mittel existierte, das den Verlauf der Reaktion zu verfolgen gestattete; denn die Feststellung der fortscheitenden Änderung des Drehungsvermögens, deren sich Vavon beim Carvon bediente, kam naturgemäß hier in Fortfall. Ebensowenig waren die zu erwartenden Oxime, von denen zwei flüssig sind, und die Semicarbazone, deren Schmelzpunkte sehr nahe beieinander liegen und die außerdem häufig in 2 Modifikationen auftreten, für diesen Zweck zu gebrauchen.

Ein geeignetes Mittel war erst gegeben, als die Hydrierungsprodukte des Eucarvons durch gut kristallisierte Nitrosoverbindungen hatten charakterisiert werden können. Dabei war das am meisten interessierende β-Dihydroeucarvon vor den anderen durch den Chlorgehalt seines Nitrosochlorids deutlich gekennzeichnet. Ein Parallelversuch hatte gezeigt, daß Eucarvon selbst unter den gleichen Bedingungen keinerlei Nitrosoverbindung liefert.

Reduktion von Eucarvon nach Paal.

3 gr frisch destilliertes Eucarvon (Sdp. 96—97° bei 19 mm) wurde in wässriger Suspension (70 ccm Flüssigkeit) mit 0,05 gr kolloidalem Palladium, das zuvor mit Wasserstoff gesättigt worden war, in der bekannten Weise reduziert. Die für die Aufhebung

1) Vgl. S. 5 u. 31.

einer Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff wurde in $^3/_4$ Stunden aufgenommen.

Durch Ausäthern des Destillates von der Wasserdampfdestillation wurden 2,7 gr eines lichtgelben Öles gewonnen, dessen Geruch sowohl dem des Eucarvons wie dem der Pfefferminze ähnelte und welches Permanganat sofort entfärbte.

Oxim.

Nach 5 stündigem Kochen mit Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung war der Ketongeruch verschwunden. Indessen konnte weder beim Ausgießen auf Eis, noch beim nachfolgenden Destillieren mit Wasserdampf ein anderes als öliges Oximierungsprodukt gewonnen werden. Erst nach wochenlangem Stehen zeigten sich Ansätze von Kristallbildung. Die auf Ton abgepreßten Kristalle waren jedoch nicht einheitlich. Sie schmolzen zwischen 80 und 105° und reichten zu weiterer Reinigung nicht aus.

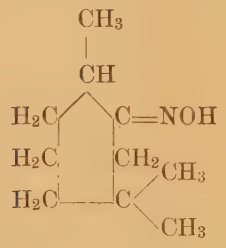
Reduktion von Euvarvon nach Skita.

Derselbe Versuch wurde nach der Skita'schen Methode angestellt. Beim Oximieren mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kalilauge wurde gleichfalls kein kristallisiertes Produkt erhalten.

Eine zweite Probe wurde auf das Nitrosochlorid verarbeitet (vgl. S. 61). Beim Stehen über Nacht hatte sich aus der blauen Lösung eine Nitrosoverbindung abgeschieden. Dieselbe wurde aus Aceton umkristallisiert und schmolz zwischen 88 und 95° bei Zersetzung. Sie enthielt Chlor.

Daraus ist zu schließen, daß auch die Reduktion von freiem Eucarvon unter katalytischer Wirkung von Palladium im ersten Schritt zu β-Dihydroeucarvon führt. Als Darstellungsmethode kann dieses Verfahren jedoch nicht in Frage kommen.

3. Identifizierung des Tetrahydroeucarvoxims vom Smp. 57°.



Keton.

Tetrahydroeucarvoxim (Smp. 57°) wird beim Erwärmen mit Säuren leicht zerlegt, so bereits durch Oxalsäure. Da die Spaltung indessen häufig unvollständig bleibt und das Keton leicht unzer-, setztes, mit Wasserdampf übergegangenes Oxim beigemengt enthält, so wurde für die Zerlegung wieder zur Schwefelsäure (1 : 4) gegriffen.

Die Isolierung des Ketons erfolgte in bekannter Weise mittels Wasserdampfdestillation und Ausätherns. — Ausbeute: 15 gr Oxim gaben 13 gr Keton.

Semicarbazon.

Die Bildung und Abscheidung des Semicarbazons erfolgte dann glatt und nach wenigen Minuten, wenn das Keton zusammen mit der konzentrierten wässrigen Lösung gleicher Mengen Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat mit soviel Methylalkohol versetzt wurde, als eben zur Lösung erforderlich war.

Das rohe Semicarbazon schmolz innerhalb weiter Grenzen (155—180°). Durch wiederholtes fraktioniertes Umkristallisieren aus heißem Methylalkohol wurde die Hauptmenge als schwerer löslicher Anteil schließlich in Form weißer, glänzender Blättchen mit dem konstanten Smp. 200—201° abgeschieden.

Aus den in Methylalkohol leicht löslichen Fraktionen wurde durch weiteres Umkristallisieren aus Methylalkohol, dann aus Essigester eine Fraktion isoliert, die bei 154—158° schmolz. Diese ergab bei weiteren Versuchen, durch fraktionierte Lösung

mit Essigester zu reinigen, steigende Schmelzpunkte, sodaß sich hierbei möglicherweise eine Umwandlung einer niedrig schmelzenden in die höher schmelzende Modifikation vollzieht.

Für das Semicarbazon des Tetrahydroeucarvons sind früher ebenfalls 2 Modifikationen beobachtet worden [1]):

a) eine in Methylalkohol schwerer lösliche vom Smp. 202°

b) eine leicht lösliche, die auf keinen bestimmten Smp. zu bringen war, nach anderer Angabe bei 161—163° schmolz.

Der Nachweis, daß auch die niedrig schmelzenden Teile des vorliegenden Semicarbazons Tetrahydroeucarvon - Semicarbazon waren, wurde erbracht, indem gegen 165° schmelzendes Semicarbazon in das Keton übergeführt und dieses erneut an Semicarbazid gebunden wurde. Aus dem nun wieder auftretenden Semicarbazongemisch, das zwischen 165 und 185° schmolz, ließ sich die hochschmelzende Modifikation wiederum isolieren.

Sämtliche Kristallfraktionen der Semicarbazone wurden nunmehr vereinigt und mittels Oxalsäure in das Keton übergeführt, das über geschmolzener Pottasche getrocknet wurde. 13,3 gr Semicarbazon gaben 9,5 gr Keton.

(Die Oxalsäure ist der Schwefelsäure zur Spaltung von Semicarbazonen vorzuziehen, da diese häufig durch das Semicarbazid zu Schwefelwasserstoff reduziert wird, was auch im vorliegenden Falle gelegentlich festgestellt wurde.)

Tetrahydroeucarvon.

Das Tetrahydroeucarvon stellte ein farbloses Öl dar mit einem reinen, kräftigen Geruch nach Pfefferminze. Die Farbe einer 1%igen Permanganatlösung blieb damit kurze Zeit (2—3 Min.) bestehen, um sich dann — wohl infolge der leichten Aufsprengbarkeit des Siebenringes — merklich aufzuhellen [2]).

Die physikalischen Konstanten des Tetrahydroeucarvons wurden von Herrn Geheimrat Wallach, wie folgt, bestimmt:

Sdp. 206,5—207°; $d_{20} = 0{,}906$; $n_D = 1{,}4553$.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$	Gefunden
M 46,22	46,15.

1) Ann. **339** (1905), 108; **381** (1911), 67.

2) v. Baeyer, Ber. **31** (1898), 2072.

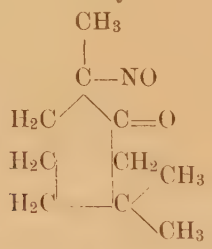
Oxim.

1 gr Keton wurde mit einer methylalkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin, die aus 1,3 gr Hydroxylamin-Chlorhydrat und der entsprechenden Menge Natriummethylat bereitet war, 5 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht und nach dem Absieden des Hauptteils des Methylalkohols auf Eis gegossen.

Das mittels Äther isolierte ölige, zähe Produkt hatte den Ketongeruch verloren, war indessen weder nach dem Animpfen mit Tetrahydroeucarvoxim vom Smp. 57°, noch nach monatelangem Stehen im Vakuumexsikkator zur Kristallisation zu bringen. Beim Abkühlen mit flüssiger Luft erstarrte es zu einer glasigen Masse, ebenfalls ohne Neigung zur Kristallisation zu zeigen.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Keton unter Vermeidung höherer Temperatur, gegen die das Oxim, wie bereits bemerkt, empfindlich zu sein scheint, mit Hydroxylamin-Chlorhydrat in wässrig-alkoholischer Lösung, die ammoniakalisch gemacht war, 6 Tage stehen gelassen. Der Erfolg war der gleiche wie das erste Mal.

Nitroso-Tetrahydroeucarvon[1]).



Das durch Kältemischung gut abgekühlte Gemenge von 1 gr Keton und 0,8 gr Amylnitrit wurde nach und nach mit 5 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich alsbald grün und erstarrte, wenn unter Eiskühlung aufbewahrt, über Nacht vollständig zu einem Brei weißer Kristalle. Diese wurden abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen, auf Ton gebracht und aus Aceton mit wenig Wasser umkristallisiert. — Ausbeute: 1,1 gr = 93 % d. Th.

1) Die Formeln der Nitrosoverbindungen sind hier durchgehends monomolekular geschrieben.

Die Verbindung kristallisierte in gut ausgebildeten Blättern. Sie war in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Wie mit der Beilstein'schen Probe festgestellt wurde, enthielt sie kein Chlor. Die Schmelze, ebenso wie die erwärmte Lösung färbten sich grün. Bei nicht zu langsamem Erhitzen schmolz die Verbindung bei 105° unter Zersetzung.

Analysen:

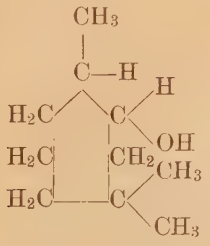
I. 0,1949 gr Subst. gaben 13,2 ccm Stickstoff (747 mm; 19°)
II. 0,1968 gr „ „ 0,4723 gr CO_2 u. 0,1653 gr H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{17}O_2N$	Gefunden	
	I.	II.
C 65,39	—	65,45
H 9,34	—	9,40
N 7,63	7,78	—.

Nach Abtrennung der Hauptmenge schied sich in einem Falle aus dem Reaktionsgemisch eine kleine Menge Kristalle ab, deren Smp. um 86—88° lag. Wiederholtes Umkristallisieren führte zu keinem einheitlich schmelzenden Produkt. Der Smp. lag um 82°. Die Kristalle zeigten unter dem Mikroskop augenscheinlich dieselbe Gestalt wie die Hauptmenge. Sie waren ebenfalls chlorfrei. Mit Permanganatlösung blieb wie bei jenen die Farbe kurze Zeit bestehen. Eine Mischprobe mit der bei 105° schmelzenden Verbindung ergab Schmelzen nach vorherigem Erweichen gegen 88—90° unter Zersetzung.

Offenbar liegt eine in sehr geringer Menge auftretende zweite Modifikation vor, deren nähere Untersuchung zur Zeit unterbleiben mußte.

Tetrahydroeucarveol.



In einem nicht zu kleinen mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben wurden 2 gr Keton in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst und hierein nach und nach 3,5 gr metallisches Natrium eingetragen. Nach beendeter Reaktion führte Wasserdampf nach dem Lösungsmittel ein farbloses, dickes Öl über, das dem wässrigen Destillat durch mehrfaches Ausäthern in einer Menge von 1,8 gr entzogen wurde.

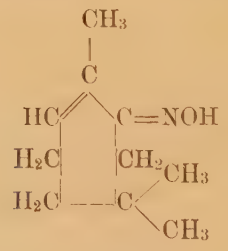
Gegen Permanganat verhielt es sich gesättigt.

Phenylurethan.

Äquimolekulare Mengen von diesem Alkohol und von Phenylisocyanat wurden unter Abschluß von Feuchtigkeit zusammengebracht und längere Zeit sich selbst überlassen. Das Ganze verwandelte sich bald in eine zähflüssige Masse. Diese wurde mit trocknem Ligroin aufgenommen, von etwas Carbanilid abfiltriert und der Verdunstung überlassen. Es hinterblieben zentrisch angeordnete Nädelchen, die nach mehrfachem Umkristallisieren bei 76° schmolzen.

Zum Vergleiche mit dem Tetrahydroeucarveol, das durch Reduktion aus Eucarvon direkt gewonnen war (vgl. S. 68), wurde eine Mischprobe mit dessen Phenylurethan vom Smp. 74—75° vorgenommen, die korrektes Schmelzen bei 74—75° ergab.

4. Identifizierung des β-Dihydroeucarvoxims.



Keton.

β-Dihydroeucarvoxim wird durch Säuren weniger leicht gespalten als Tetrahydroeucarvoxim.

Es wurden 10 gr reines Oxim (Smp. 122—123°) mit 50 ccm Schwefelsäure (1 : 4) kurze Zeit am Rückflußkühler zum Sieden

erhitzt. Das gebildete Keton ging im Dampfstrome mäßig leicht über. 8 gr hellgelbes Öl wurden von dem wässrigen Destillat abgehoben und der Rest demselben durch Ausäthern entzogen.

β-Dihydroeucarvon-Semicarbazon.

In gleicher Weise wie das Tetrahydroeucarvon mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat behandelt, gaben 21 gr Keton 20 gr Semicarbazon vom Smp. 185—190°, auf Zusatz von Wasser weitere 7,5 gr, die um 170° schmolzen.

Zur Reinigung wurde es zunächst aus der 15 fachen Menge siedenden Essigesters, sodann aus wässrigem Methylalkohol umkristallisiert. Die am schwersten löslichen Anteile schmolzen schließlich konstant bei 195—197°, bei raschem Erhitzen bei 202°. Sie bildeten weiße Nädelchen.

Die beim Abdunsten des Essigesters zuletzt auskristallisierenden Fraktionen schmolzen zwischen 163 u. 175°. Sie wurden nach dem Verfahren der fraktionierten Lösung mit etwa der doppelten Menge Essigester gekocht, die gelösten von den ungelösten Teilen abfiltriert und das Lösungsmittel langsam verdunsten gelassen. Dabei wurden die folgenden Fraktionen erhalten: I. Smp. 163—185°; II. Smp. 163—175°; III. Smp. 163—165° (Rest schmolz gegen 175°).

Mit Fraktion III wurde das Verfahren wiederholt, ohne daß indessen die bei 163—165° schmelzenden Kristalle hätten völlig einheitlich erhalten werden können.

Offenbar enthält das β-Dihydroeucarvon-Semicarbazon ebenfalls eine niedriger schmelzende Modifikation beigemischt.

β-Dihydroeucarvon.

Die Spaltung des Semicarbazons wurde ebenfalls durch Erhitzen mit Oxalsäure vorgenommen. Wasserdampf führte das Keton als hellgelbes Öl über. 23 gr reines Semicarbazon hatten 17 gr Keton ergeben. Beim Trocknen über Pottasche trat geringe Verharzung und Vertiefung der gelben Farbe auf.

Das β-Dihydroeucarvon wurde im Vakuum rektifiziert. Es ging bis auf einen ganz geringen Rückstand als lichtgelbes Öl konstant bei 85—86° unter 10 mm Druck über. Das Keton

zeigte den reinen, angenehmen Geruch des Eucarvons, der deutlich von dem des reinen Tetrahydroeucarvons unterschieden ist.

Permanganatlösung wurde sofort entfärbt, ebenso einige Tropfen einer Brom-Eisessiglösung.

Die Analyse kennzeichnete das Keton als ein Dihydroeucarvon:

0,1633 gr Subst. gaben 0,4733 gr CO_2 u. 0,1560 gr HO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O$	Gefunden
C 78,88	79,05
H 10,60	10,69.

Herr Geheimrat Wallach war so liebenswürdig, die physikalischen Konstanten des frisch im Vakuum destillierten Ketons selbst zu bestimmen:

Sdp. 213—214°; $d_{21} = 0{,}9325$; $n_D = 1{,}4790$.

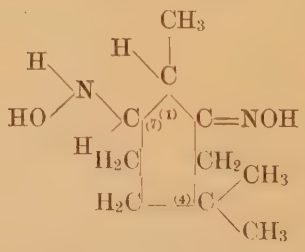
Berechnet für $C_{10}H_{16}O$ F	Gefunden
M 45,82	46,22.

Oximierung des β-Dihydroeucarvons.

Eine Probe des Ketons wurde mit einer methylalkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin $3^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt; die Flüssigkeit färbte sich etwas gelb.

Beim Ausgießen des Reaktionsgemisches auf Eis schied sich ein Öl ab, das bald kristallinisch erstarrte. Die Kristalle erwiesen sich nach dem Umkristallisieren als β-Dihydroeucarvoxim vom Smp. 122—123°.

Oxaminoxim.



Nach den von Harries und Mayrhofer[1]) für die Bereitung des Carvon-Oxaminoxims gemachten Angaben wurde β-

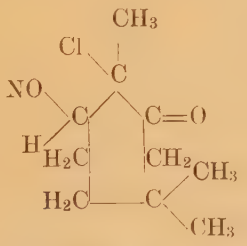
1) Ber. 32 (1898), 1345.

Dihydroeucarvon mit der 2 Molekülen entsprechenden Menge Hydroxylamin behandelt.

Im Verlaufe von 2 Wochen hatte sich in dem Reaktionsgemisch eine kleine Menge weißer Kristalle abgeschieden, die nach dem Umkristallisieren aus siedendem Methylalkohol bei 216—217° schmolzen. Sie reduzierten Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen. Vermutlich lag in ihnen das Autoxydationsprodukt des Oxaminoxims, das Dioxim des Trimethyl-(1, 4, 4)-cycloheptandions-(2, 7), vor, wie die Bildung solcher Produkte z. B. beim Oxaminoxim des Carvons ebenfalls beobachtet worden ist.

Aus der Reaktionsflüssigkeit wurde ein lichtgelbes, zähes Öl isoliert, das schon in der Kälte Fehling'sche Lösung stark reduzierte und offenbar das gesuchte Oxaminoxim war. Es zeigte jedoch weder bei wochenlangem Stehen im Vakuumexsikkator, noch beim Aufnehmen mit Lösungsmitteln Neigung zum Kristallisieren, sondern erhärtete mit der Zeit zu einer festen, zähen Masse. Von einer weiteren Bearbeitung des Gegenstandes mußte z. Zt. abgesehen werden.

Nitrosochlorid des β-Dihydroeucarvons.



2 gr Keton und 2 ccm Amylnitrit wurden mit 1 ccm Eisessig in Lösung gebracht. Diese wurde gut abgekühlt und unter Umschütteln tropfenweise mit einem Gemisch von 1,3 ccm konzentrierter (33 prozentiger) Salzsäure und 1 ccm Eisessig versetzt. Der rein blauen Lösung wurde schließlich 1 ccm Alkohol zugefügt. Bald begann die Ausscheidung weißer Kristalle, deren Menge sich bei mehrtägigem Stehen in Eis auf 0,8 gr (d. i. 29 % d. Th.) vermehrte.

Abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und einmal aus

Aceton und Wasser umkristallisiert, bildete die Verbindung weiße Nädelchen, die scharf bei 95° unter Zersetzung schmolzen. Schmelze wie Lösung hatten blaue Farbe.

Als Nitrosochlorid wurde die Verbindung an ihrem Chlorgehalt erkannt.

Analyse (nach Carius): 0,1601 gr Subst. gaben 0,1051 gr AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O.NOCl$	Gefunden
Cl 16,30	16,24.

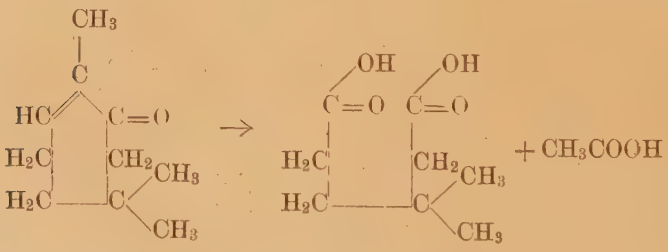
Reduktion von β-Dihydroeucarvon nach Paal.

1,1 gr β-Dihydroeucarvon wurden in wässriger Suspension (30 ccm Wasser) nach Paal reduziert.

Die Aufnahme des Wasserstoffs erfolgte rasch. Völlige Sättigung des Produktes war nach $2^1/_2$ tägigem Schütteln erreicht (Permanganatprobe).

Das entstandene Tetrahydroeucarvon zeigte sich durch seinen gegen den des Ausgangsmaterials veränderten Geruch als solches an und wurde durch das Semicarbazon (Smp. 200—202°, Mischprobe) identifiziert.

Oxydation des β-Dihydroeucarvons mittelst Chromsäure.



β-Dihydroeucarvon. ββ-Dimethyladipinsäure.

Verschiedene Vorversuche hatten ergeben, daß sowohl die sonst übliche Schwefelsäurekonzentration von 1 : 3 als auch der Zusatz von Eisessig als Lösungsmittel die Ausbeute an der entstehenden Bicarbonsäure ungünstig beeinflussten. Es wurde wie folgt verfahren:

Zu 5 gr über das Semicarbazon gereinigtem β-Dihydrocucarvon, die sich in einem mit Steigrohr und Tropftrichter versehenen Rundkolben befanden, wurde unter häufigem Umschütteln nach und nach eine Auflösung von 9 gr Chromtrioxyd in 100 ccm Schwefelsäure (1 : 8) hinzugefügt, und zwar die zweite Hälfte unter Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade, das fortgesetzt wurde, bis die rein grüne Chromsalzfarbe eingetreten war.

Mit Wasserdampf wurde das unveränderte Keton (gewöhnlich die Hälfte des angewandten) überdestilliert. Es wurde mitsamt dem wässrigen Destillat für weitere Oxydationen verwandt.

Das Destillat zeigte durch den Geruch Essigsäure an. Dem Destillationsrückstand wurde die Bicarbonsäure nach dem Aussalzen mit Natriumsulfat durch 8 bis 10 maliges Ausschütteln mit Äther entzogen.

Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung wurde bis auf ein Volumen von etwa 50 ccm eingeengt, gut abgekühlt und das Ammoniumsalz der Säure durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in Form gelblich-weißer Flocken daraus zur Abscheidung gebracht. Nach dem Abgießen des überstehenden Äthers wurde mit einigen ccm absolutem Äther nachgewaschen und das Salz in wenig Wasser gelöst. Es wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Natriumsulfat ausgesalzen und die Säure, die, da geruchlos und mit Wasserdampf nicht flüchtig, auf eine zweibasische Säure schließen ließ, durch öfteres Ausschütteln mit Äther gewonnen. Die Säure resultierte nach dem Trocknen der Lösung und dem Absieden des Äthers als eine durch gelbe, ölige Beimengungen verunreinigte, braune Kristallmasse.

Es lieferten z. B. 5 gr Keton bei zweimaliger Oxydation 1,2 gr Keton zurück. 3,8 gr Keton hatten 2,7 gr Säure (d. i. 61 % d. Th.) ergeben.

Reinigung der Säure.

Infolge der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse führten Versuche, die Säure durch Umkristallisieren von dem nach Kohlenwasserstoff riechenden braunen Öl zu befreien, nicht zum Ziele, ebensowenig die Reinigungsverfahren über das Ag-Salz oder das Pb-Salz.

Die rohe Säure wurde daher in Wasser gelöst und das schwer lösliche Öl durch mehrmaliges Filtrieren der Hauptmenge nach von der wässrigen Lösung getrennt. Diese wurde mit frisch geglühter Tierkohle gekocht, die Säure durch Eindampfen auf dem Wasserbade wesentlich reiner zurückgewonnen und unter 4 mm Druck im Bendixkolben destilliert. Das Auskochen der Lösung mit Tierkohle wurde wiederholt, sodaß die Säure nunmehr nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Wasser schneeweiße Blättchen mit dem scharfen Smp. 86—87° bildete.

Diese Eigenschaften stimmen mit den für die $\beta\beta$-Dimethyladipinsäure angegebenen überein, für die Tiemann und Schmidt[1]) fanden: Smp. 87°, Wallach und Scheunert[2]): Smp. 85—86°, farblose Blättchen.

Zur Analyse wurde die Säure in ihr Silbersalz übergeführt, welches folgende Resultate gab:

I. 0,1678 gr Subst. gaben 0,0930 gr Ag.

II. 0,2012 „ „ „ 0,1807 gr CO_2, 0,0582 gr H_2O und 0,1115 gr Ag.

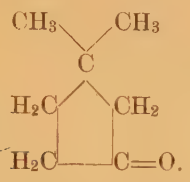
Berechnet für $C_8H_{12}O_4Ag_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	24,74	—	24,49
H	3,12	—	3,22
Ag	55,64	55,42	55,42.

Calciumsalz der $\beta\beta$-Dimethyladipinsäure.

Eine konzentrierte Auflösung von 3,2 gr roher $\beta\beta$-Dimethyladipinsäure wurde auf dem Wasserbade erwärmt und ihr allmählich die gleiche Gewichtsmenge fein gepulvertes Calciumoxyd hinzugerieben. Unter Wärmeentwicklung bildete sich ein zäher Brei, der nochmals mit wenig Wasser angerührt und dann zur Trockne verdampft wurde. Das Produkt wurde fein zerrieben und zur völligen Trocknung 3 Stunden lang im Luftbad auf 115° erhitzt.

1) Ber. **31** (1898), 884.
2) Ann. **324** (1902), 110.

1,1-Dimethylcyclopentanon-(3).



Etwa 6 gr Kalksalz wurden mit ebensoviel trocknem Natronkalk innig verrieben und im Wasserstoffstrome der trocknen Destillation unterworfen.

Die nachfolgende Versuchsanordnung erwies sich bei der kleinen Menge Substanz als vorteilhaft, da sie gestattete, Überhitzung einzelner Partien und daraus sich ergebende Verluste möglichst zu vermeiden.

Ein 30—40 cm langes Stück Verbrennungsrohr wurde am einen Ende etwa 10 cm lang ausgezogen und rechtwinkelig umgebogen. An diesen Vorstoß wurde der für die Aufnahme des Destillats bestimmte Rundkolben vorgelegt, der, mit doppelt durchbohrtem Kork und Steigrohr versehen, entsprechend zu kühlen war. Zum Verschluß des anderen Endes des Rohres diente ein durchbohrter Asbeststopfen, durch den die Zuleitung des Wasserstoffs geschah. Die Erhitzung erfolgte auf einem kleinen, schräg gestellten Verbrennungsofen,

Das zu destillierende Gemisch wurde in flacher, gleichmäßiger Schicht in dem Rohr ausgebreitet und aus diesem zunächst die Luft durch einen langsamen Strom trocknen, reinen Wasserstoffgases vollständig verdrängt.

Alsdann begann man — nach der Vorlage hin langsam fortschreitend — mit kleinen Flammen zu erhitzen. Bei diesem Verfahren destillierte ein fast farbloses Öl im Wasserstoffstrome über, das sich erst gegen Ende der Operation bei Steigerung der Temperatur zu mäßiger Rotglut gelb bis gelbgrün zu färben begann.

Das Destillat bildete neben etwas Wasser etwa $2^1/_2$ ccm Öl, das außer dem Ketongeruch den eines Kohlenwasserstoffs zeigte. Von einer Reinigung durch Wasserdampfdestillation mußte bei der relativ großen Wasserlöslichkeit der cyclischen Pentanone abgesehen werden.

Semicarbazon.

Mit Semicarbazid bildete sich nach wenigen Minuten ein festes Semicarbazon. — Ausbeute: 1,2 gr.

Dieses war in Äther und Essigester sehr leicht, in Methylalkohol etwas schwerer löslich. Von der anhaftenden öligen Verunreinigung wurde es durch Waschen mit Petroläther, in dem es auch nicht ganz unlöslich war, befreit und bildete nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol weiße Prismen, die bei nicht zu langsamem Erhitzen bei 182—183° schmolzen.

Analyse: 0,1274 gr Subst. gaben 0,2656 gr CO_2 und 0,1027 gr H_2O.

Berechnet für $C_7H_{12}N.NHCONH_2$	Gefunden
C 56,75	56,86
H 8,94	9,02.

Für das Semicarbazon des 1,1-Dimethylcyclopentanons-(3) wird angegeben: von Wallach und Scheunert[1]) Smp. 174—175°, von Blanc[2]) Smp. 178—179°.

Das aus dem Semicarbazon mit verdünnter Schwefelsäure zurückgebildete Keton war ein fast farbloses Öl von menthonartigem Geruch.

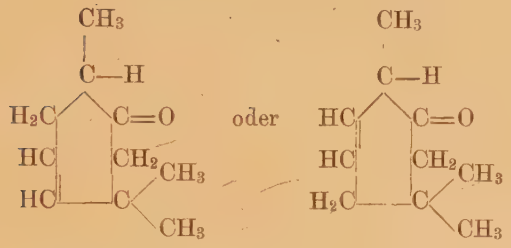
Dibenzylidenverbindung.

In konz. alkoholischer Lösung wurde das Keton mit einem Überschuß von Benzaldehyd und einigen Tropfen NaOH versetzt. Alsbald trübte sich die Flüssigkeit und nach eintägigem Stehen hatten sich gelbe Nädelchen abgeschieden, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol scharf bei 139° schmolzen und somit das Keton ebenfalls als 1,1-Dimethylcyclopentanon-(3) kennzeichneten.

Wallach und Scheunert[3]) fanden für dieselbe Verbindung: Smp. 138—139°.

1) Ann. **324** (1902), 110.
2) Bl. [4] **3** (1908), 783. Ch. C. **1908** II, 776.
3) l. c.

5. α-Dihydroeucarvon.



Reduktion von Eucarvon mit Natrium und Alkohol.

Die Reduktion des Eucarvons [1]) wurde in absolut alkoholischer Lösung ausgeführt. In den experimentellen Einzelheiten wurde im wesentlichen den Angaben von Köhler [2]) gefolgt.

Je 25 gr frisch destilliertes Eucarvon wurden in etwa 400 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 35 gr metallischem Natrium reduziert. Das Reaktionsgemisch machte die bereits früher beobachteten Farbenwandlungen vom Tiefviolett über Weinrot bis Farblos durch. — Die Ausbeute an Alkohol, der ein dickes, farbloses Öl von campherartigem Geruch bildete, betrug 20—22 gr. Er wurde über geschmolzener Pottasche getrocknet.

Neben α-Dihydroeucarveol entsteht bei dieser Reaktion, wie bereits erwähnt wurde, stets zu etwa 17 % Tetrahydroeucarveol. Zur Trennung der beiden Hydrierungsstufen wurde zur fraktionierten Destillation gegriffen.

Der Siedepunkt des α-Dihydroeucarveols wird von Klages und Kraith [3]) zu 210—212° angegeben, der des Tetrahydroeucarveols wurde im Laufe dieser Arbeit (vgl. S. 68) zu 216° bestimmt. Zu den folgenden Oxydationsversuchen fand ein Produkt Verwendung, das nach wiederholtem Fraktionieren im Vakuum, wobei ein mit Hempel'schem Aufsatz versehener Destillierkolben [4]) gute Dienste leistete, bei 98—98,5° unter 13 mm und bei 210—211° unter gewöhnlichem Drucke konstant siedete.

1) v. Baeyer, Ber. **27** (1894), 1922.
2) Köhler, Dissertation Göttingen 1905, S. 65.
3) Ber. **32** (1899), 2562.
4) v. Rechenberg, Dissertation Göttingen 1913, S. 28.

Phenylurethan.

Das noch nicht dargestellte Phenylurethan des so erhaltenen α-Dihydroeucarveols wurde in der für das Tetrahydroeucarveol (vgl. S. 58) beschriebenen Weise bereitet und isoliert.

Es bildete aus Ligroin umkristallisiert farblose Blättchen vom Smp. 61—63°.

Darstellung von Tetrahydroeucarveol aus den Reduktionsprodukten des Eucarvons.

7 gr rohes Dihydroeucarveol wurden mit 0,05 gr koll. Pd und etwa 70 ccm Wasser bis zur völligen Sättigung mit Wasserstoff geschüttelt ($4^1/_2$ Arbeitstage).

Mit Wasserdampf ging aus dem Reaktionsprodukte ein farbloses Öl über, das einen dem Ausgangsmaterial ganz ähnlichen, campherartigen Geruch zeigte und gegen Permanganat beständig war.

Zur Entfernung etwa vorhandener Spuren von ungesättigter Verbindung wurde das Destillat bei 0° mit 1%iger Permanganatlösung durchgeschüttelt, bis die Farbe $^1/_4$ Stunde lang bestehen blieb.

Das Tetrahydroeucarveol wurde in fast quantitativer Ausbeute gewonnen.

Seine physikalischen Eigenschaften waren die folgenden:

Sdp. 216°; $d_{24^0} = 0{,}9096$; $n_D = 1{,}4639$.

Berechnet für $C_{10}H_{19}OH$	Gefunden
M 47,55	47,37.

Es ist auffallend, daß der Siedepunkt des gesättigten Alkohols, der nach einer früheren Angabe[1]) zu 219—220° gefunden wurde, höher liegt als der des ungesättigten α-Dihydroeucarveols.

Phenylurethan.

1,1 gr Tetrahydroeucarveol und 0,9 gr Phenylisocyanat wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Reaktion gebracht.

Das Phenylurethan wurde in üblicher Weise isoliert. Es bildete feine, zu Büscheln angeordnete Nädelchen, deren Schmelz-

1) Ann. **339** (1905), 106, 112.

punkt nach mehrfachem Umkristallisieren aus Ligroin bei 74—75° stehen blieb.

Über die Mischprobe mit dem Phenylurethan des Tetrahydroeucarveols, das von dem neuen Tetrahydroeucarvoxim Smp. 57° stammte, vgl. S. 58.

Oxydation des α-Dihydroeucarveols zum Keton.

17 gr α-Dihydroeucarveol wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und unter Eiskühlung und Umschütteln langsam mit einer Auflösung von 11 gr CrO_3 (berechnet 7,65 gr) in ca. 25 ccm Wasser versetzt. Am anderen Morgen wurde noch etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Sodann wurde Wasser zu der Lösung gefügt, die Essigsäure mit Soda neutralisiert und das Reaktionsprodukt im Wasserdampfstrome überdestilliert. Es wurde aus dem wässrigen Destillat nach dem Aussalzen und Ausäthern in einer Menge von 14 gr als hellgelbes Öl gewonnen, das unter 15 mm Druck zwischen 88 und 105° überging.

Zur Entfernung von nicht oxydiertem Alkohol, der regelmäßig vorhanden war, wurde das Keton in das Semicarbazon übergeführt und der Alkohol aus dessen Mutterlauge mittels Wasserdampfdestillation für weitere Oxydationen zurückgewonnen. Zur Zerlegung etwa nicht abgeschiedenen Semicarbazons wurden vor der Destillation einige ccm Schwefelsäure hinzugefügt. Es ergaben 15 gr rohes Keton 9,5 gr Semicarbazon und etwa 7 gr Alkohol zurück.

Aus dem Semicarbazon ließ sich der lästig anhaftende Alkohol beim Umkristallisieren aus siedendem Essigester (10 fache Menge) vollständig entfernen.

Das Semicarbazon kristallisierte in Nädelchen, die bei 189—191° schmolzen. (v. Baeyer[1]): Blätter vom Smp. 189—191°).

Eine Mischprobe mit dem Semicarbazon des β-Dihydroeucarvons (Smp. 195—197°) ergab eine Erniedrigung des Smp. auf etwa 168°.

Aus 19,5 gr Semicarbazon wurden mit Oxalsäure 13,9 gr

1) Ber. **27** (1894), 1922; **31** (1898), 2068.

Keton zurückgewonnen und dieses über geschmolzener Pottasche getrocknet.

α-Dihydroeucarvon.

Das gereinigte Keton bildete ein farbloses Öl von pfefferminzähnlichem Geruch, der dem des Tetrahydroeucarvons zum Verwechseln ähnlich war. Permanganatlösung wurde sofort entfärbt, desgleichen Bromeisessiglösung.

Die Konstanten bestimmte Herr Geheimrat Wallach, wie folgt:

Sdp. 205°; $d_{19^0} = 0{,}9215$; $n_D = 1{,}4660$.

Berechnet für $C_{10}H_{16}OF$	Gefunden
M 45,82.	45,68.

Diese Eigenschaften des α-Dihydroeucarvons stimmen mit denen überein, die Brühl[1]) für ein ebenfalls über das Semicarbazon gereinigtes Präparat fand:

(Sdp. 96,5° 29 mm); $d_{20^0} = 0{,}9222$; $n_D^{18,9^0} = 1{,}46739$,

woraus sich $M_{gefunden} = 45{,}72$ berechnet.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,2031 gr Subst. gaben 0,5879 gr CO_2 und 0,1961 gr H_2O.

Berechnet für		Gefunden
$C_{10}H_{18}O$	$C_{10}H_{16}O$	
C 77,85	78,88	78,94
H 11,77	10,60	10,80.

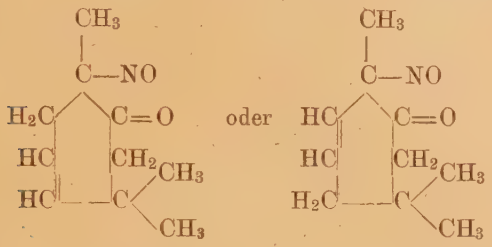
Bei der folgenden Prüfung des wie beschrieben gereinigten α-Dihydroeucarvonpräparates zeigte sich allerdings, daß trotz aller Kriterien der Reinheit (konstanter Sdp. von Alkohol und Keton, Smp. vom Semicarbazon) minimale Spuren gesättigten Ketons sich hatten nicht entfernen lassen.

1,2 gr α-Dihydroeucarvon wurden mit 1 %iger Permanganatlösung bei 0° geschüttelt, bis die Permanganatfarbe $^1/_4$ Stunde bestehen blieb. Wasserdampf nahm einige Tröpfchen eines farblosen, schwach nach Pfefferminze riechenden Öls mit über. Das Destillat wurde in 4 Reagenzgläsern (I—IV) aufgefangen. Im Vergleiche mit einem Kontrollglase mit reinem Tetrahydroeucarvon

1) Ber. **32** (1899), 1225.

erwies sich der Inhalt von I beständig, von II—IV unbeständig gegen Permanganat.

Nitrosoverbindung des α-Dihydroeucarvons[1]).



Zu einem gut abgekühlten Gemisch von 0,5 gr Keton und 0,4 gr Amylnitrit wurden nach und nach 3 Tropfen konz. Salzsäure hinzugefügt. Nach eintägigem Stehen in Eis begannen sich Kristalle abzuscheiden, die, nachdem die grüne Flüssigkeit fast farblos geworden war, abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und auf Ton gebracht wurden. Aus Aceton erhielt man sie als schöne, in Wasser unlösliche Nadeln, die bei 120° unter Zersetzung schmolzen. (v. Baeyer: Smp. 119—120° bez. 121—124°; Zersetzung). Die Schmelze färbte sich blau; die Beilstein'sche Probe ergab kein Chlor.

Ein Versuch, bei dem unter den Bedingungen gearbeitet wurde, unter denen das Nitrosochlorid des β-Dihydroeucarvons sich bildete, führte wiederum nur zu dieser Nitrosoverbindung. Die zuerst und zuletzt sich abscheidenden Anteile zeigten gleichen Smp. und waren chlorfrei, die Verbindung war also einheitlich.

---

1) v. Baeyer, Ber. **27** (1894), 1922; **28** (1895), 646.

C. Zusammenfassung.

I. 1) Es konnte bestätigt werden, daß die Reduktion von Carvoxim mit freiem Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium im ersten Schritt zu Carvotanacetoxim führt.

Aus dem Oxim vom Smp. 66—67°, das bei der partiellen Hydrierung des Carvoxims erhalten wird, ließ sich Carvotanaceton gewinnen, das durch seine Eigenschaften und seine Derivate als solches erkannt wurde.

2) Trotzdem ist dieses Oxim vom Smp. 66—67° entgegen der früheren Annahme nicht als neues Stellungsisomeres des bekannten Carvotanacetoxims vom Smp. 75° anzusehen. Es ist nicht einheitlich, sondern stellt Mischkristalle aus Carvotanacetoxim und Carvoxim dar. Von den Belegen für diese Auffassung seien nur die beiden folgenden nochmals hervorgehoben: a) der Nachweis von Carvacrol bei der Regenerierung des Ketons aus dem Oxim vom Smp. 66—67° mit verd. Schwefelsäure und b) die künstliche Bildung von Mischkristallen aus Carvotanacetoxim und Carvoxim, die mit den von der Reduktion des Carvoxims stammenden völlig identisch waren.

3) Die Reduktion von Carvoxim mit Palladiumwasserstoff greift in zweiter Linie auch die Oximgruppe an.

Unter den Reduktionsprodukten wurde Ammoniak, Carvacrylamin und Tetrahydrocarvon nachgewiesen.

4) Die Angreifbarkeit der Oximgruppe wird erhöht durch eine benachbarte Äthylenbindung; denn Dihydrocarvoxim wurde im Vergleich mit Carvotanacetoxim glatt zu Tetrahydrocarvoxim hydriert, während dieses hierbei in der Hauptsache Tetrahydrocarvon und Ammoniak bildete

5) Die Eigenschaft, daß die extracyclische Äthylenbindung bei der katalytischen Reduktion eher als die in Konjugation zur Oximgruppe im Kern befindliche aufgelöst wird, scheint eine spe-

zifische des Carvoxim- bez. Carvon-Moleküls zu sein; denn ein Vergleich ergab, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme beim Dihydrocarvon kleiner war als beim Carvotanaceton. Schneller als beide nahm Carvon Wasserstoff auf.

6) Carvoxim wurde unter den verschiedensten Bedingungen auch mit naszierendem Wasserstoff reduziert. Es ließ sich jedoch in keinem Falle ein gleicher Verlauf wie bei der Reduktion mit Palladiumwasserstoff erreichen.

II. 1) Das bei der völligen Hydrierung von Eucarvoxim entstehende kristallisierte Oxim vom Smp. 57° wurde als Oxim des Tetrahydroeucarvons nachgewiesen.

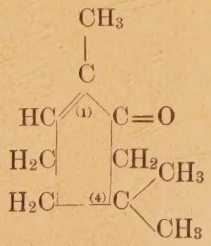
Tetrahydroeucarvon selbst wurde durch eine neue kristallisierte Bisnitrosoverbindung vom Smp. 105° charakterisiert.

2) Eucarvoxim ließ sich ebenfalls partiell hydrieren. Der Verlauf ist dem der Reduktion des Carvoxims analog.

Das entstehende Dihydroeucarvoxim vom Smp. 122—123° ist das Oxim eines neuen β-Dihydroeucarvons. Dieses wurde durch seine Eigenschaften charakterisiert und mit dem bekannten α-Dihydroeucarvon verglichen. Von den Derivaten des neuen Ketons wurden außer dem Oxim das Semicarbazon, das Oxaminoxim und das Nitrosochlorid dargestellt.

Palladiumwasserstoff reduzierte sowohl das Keton wie das Oxim leicht zu den entsprechenden gesättigten Verbindungen.

3) Der oxydative Abbau des β-Dihydroeucarvons mit Chromsäure führte zu $\beta\beta$-Dimethyladipinsäure und stellte somit die Konstitution des β-Dihydroeucarvons gemäß der Formel:



als eines Trimethyl(1, 4, 4)-Δ^7-cycloheptenons-(2) endgültig fest.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Theoretischer Teil.

Einleitung 1
I. Über die Reduktion des Carvoxims 7
II. Über die Reduktion des Eucarvoxims 19

B. Experimenteller Teil.

I. Kapitel: Reduktionen in der Carvonreihe.

1. Allgemeines über die Reduktion des Carvoxims 29
2. Darstellung und Eigenschaften des Oxims vom Smp. 66—67° 32
3. Untersuchung der flüssigen Reduktionsprodukte des Carvoxims 34
4. Identifizierung des Oxims vom Smp. 66—67° . 35
5. Reduktion von Carvoxim mittels naszierenden Wasserstoffs 43
6. Reduktion von Dihydrocarvoxim und Carvotanacetoxim nach Skita 45
7. Vergleichende Reduktion von Carvon, Carvotanaceton und Dihydrocarvon nach Skita . . . 46

II. Kapitel: Reduktion von Eucarvoxim.

1. Darstellung von Eucarvon und Eucarvoxim . . 48
2. Reduktion von Eucarvoxim und Eucarvon . . 49
3. Identifizierung des Tetrahydroeucarvoxims (Smp. 57°) 54
4. Identifizierung des β-Dihydroeucarvoxims . . 58
5. α-Dihydroeucarvon 67

C. Zusammenfassung.

Lebenslauf.

Ich, Rudolf Klein, bin am 14. April 1889 in Burgstädt bei Chemnitz geboren. Meine Schulbildung erhielt ich auf der Bürgerschule zu Burgstädt, dem Realgymnasium zu Chemnitz und der Annenschule (Realgymnasium) zu Dresden, die ich Ostern 1908 mit dem Reifezeugnis verließ.

Nach Ableistung meiner militärischen Dienstpflicht widmete ich mich von Ostern 1909 ab an der Technischen Hochschule zu Dresden dem Studium der Chemie und legte im Winter-Semester 1910/11 die Diplomvorprüfung (zugleich Verbandsprüfung) ab. Die beiden folgenden Semester studierte ich an der Kaiser-Wilhelms-Universität zu Straßburg i. Els. und bezog Ostern 1912 die Georg-August-Universität zu Göttingen, wo ich mein Studium abschloß.

Ich habe Vorlesungen und Übungen folgender Herren besucht:
in Dresden: Dietz, Drude, Esche, Fischer, F. Foerster, Hallwachs, W. Hempel, Kalkowsky, Krause, Kübler, Lange, v. Meyer, E. Müller, Walzel, Wuttke;
in Straßburg: Straus, Thiele, Wedekind;
in Göttingen: Borsche, Coehn, Koch, Kötz, Tammann, Wallach, Zsigmondy.

Meinen Lehrern fühle ich mich allen zu stetem Danke verpflichtet.